

РЕАКЦИИ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

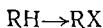
A. П. Томилов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1462
2. О механизме «анодного замещения»	1463
3. Условия проведения реакций анодного замещения	1464
4. Аппаратура для проведения реакций анодного замещения	1468
5. Область применения реакций анодного замещения	1470
А. Фторирование	1470
Б. Хлорирование	1474
В. Бромирование	1477
Г. Йодирование	1478
Д. Роданирование и селенцианирование	1479
Е. Алкоксилирование	1481
Ж. Получение эфиров азотной кислоты	1481
З. Гидроксилирование	1482
И. Нитрование	1483
К. Нитрозирование	1484
Л. Сульфирование	1484
М. Диазотирование и азосочетание	1484
6. Сравнение процессов химического и электрохимического замещения	1485

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди процессов, протекающих на аноде при электролизе растворов электролитов в присутствии органических веществ, можно выделить группу процессов, которые в общем виде могут быть выражены уравнением:

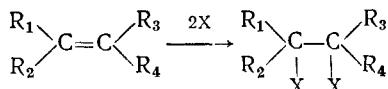


где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{OH}, \text{CNS}, \text{CNSe}, \text{ONO}_2, \text{OCH}_3, \text{HSO}_3, -\text{N}=\text{NHal}$ и т. д.

Эти процессы обычно объединяют под общим термином «анодного замещения».

В зависимости от природы замещающего агента при помощи анодного замещения возможно, осуществить фторирование, хлорирование, бромирование, йодирование, гидроксилирование, роданирование, селенцианирование, получение эфиров азотной кислоты, нитрование, метоксилирование, сульфирование и диазотирование.

На аноде могут происходить также реакции, в которых атомы или группы атомов присоединяются к кратным связям органического вещества:



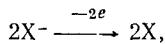
Такие реакции по аналогии с «анодным замещением» могли бы быть названы реакциями «анодного присоединения».

Учитывая, что реакции «анодного присоединения» сравнительно немногочисленны и по своей природе принципиально не отличаются от реакций «анодного замещения», мы их будем рассматривать совместно под общим термином «анодного замещения».

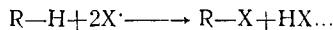
2. О МЕХАНИЗМЕ «АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ»

Все процессы анодного замещения можно разбить на две основные группы:

1. *Радикальные процессы*: В радикальных процессах первичным электродным актом является разряд анионов, присутствующих в растворе, с образованием свободного радикала



образующиеся радикалы взаимодействуют с органическим веществом:



Такой механизм предложен Кнунянцем и Сокольским¹ для всех случаев электрохимического фторирования. Однако некоторые авторы считают, что процесс электрохимического фторирования более сложен. Так, Грамстед и Хасцелдин² предлагают гипотезу, согласно которой образование фторорганических соединений происходит в результате взаимодействия образующихся на аноде высших фторидов никеля с органическим веществом.

Для объяснения образования фторорганических соединений при электролизе раствора олефина в уксусной кислоте, содержащей бифторид калия, Шмидт³ допускает разряд на аноде комплекса органического вещества с фтористым водородом; при разряде координационная связь комплекса переходит в ковалентную.

Радикальный механизм электрохимического хлорирования предложил Ютц⁴ на основании измерений анодного потенциала в процессе хлорирования ряда органических соединений (малоновая кислота, фенол и толуол).

К этой группе, кроме указанных выше реакций фоторирования и хлорирования, можно отнести реакции бромирования, роданирования, гидроксилирования, получения эфиров азотной кислоты, частично реакций йодирования и, вероятно, реакции алкоксилирования.

По-видимому, механизм реакции электрохимического алкоксилирования заключается в том, что образующиеся на аноде радикалы брома взаимодействуют со спиртом, служащим растворителем, например с метиловым спиртом, образуя метоксильные радикалы:



последние и вызывают метоксилирование фурана и его производных согласно рассматриваемых ниже уравнений (см. раздел алкоксилирование).

2. *Химические реакции «анодного замещения*», заключающиеся в том, что в прианодном слое в результате анодного процесса накапливаются продукты, способные реагировать с органическим веществом. К этой группе относятся реакции нитрования, нитрозирования, сульфирования, diazotирования, некоторые случаи йодирования, а также присоединение HOCl.

Например, присоединение HOCl к этилену при электролизе в присутствии хлоридов заключается в том, что выделяющийся на аноде хлор растворяется с образованием хлорноватистой кислоты, которая и взаимодействует с этиленом:



По-видимому, аналогичным путем протекает реакция образования йодоформа, так как спирт не является деполяризатором по отношению к платиновому аноду, на котором выделяется йод.

В реакциях нитрования и сульфирования действие электрического тока по существу сводится к созданию концентрированных растворов серной и азотной кислот в прианодном слое благодаря их электропропеносу.

3. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ «АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ»

а. Выбор электролита и растворителя. Раствор, в котором может осуществляться процесс анодного замещения, должен обладать достаточной электропроводностью и при его электролизе на аноде должен происходить разряд анионов, необходимых для замещения. В соответствии с этим требованием производится выбор растворителя.

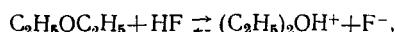
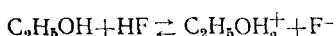
Единственным возможным анодным процессом при электролизе водно-щелочных растворов является разряд ионов гидроксила, поэтому эти растворы являются наиболее подходящими для осуществления анодного гидроксилирования.

Анионы брома, йода и родана с высоким выходом разряжаются из водных растворов их солей, и, в соответствии с этим процессы бромирования, йодирования и роданирования проводят в водных растворах, в последнем случае, в качестве электролита рекомендуют применять концентрированные водные растворы роданистого аммония.

Ионы хлора для своего разряда требуют более положительного потенциала, чем ионы брома, йода и родана, благодаря чему хлор, выделяющийся на аноде при электролизе водных растворов хлоридов, всегда содержит некоторое количество кислорода, так как наряду с разрядом ионов хлора протекает разряд ионов гидроксила.

Если вещество сравнительно легко окисляется, то избежать окислительных процессов при проведении реакции электрохимического хлорирования в водных растворах невозможно. В таких случаях приходится прибегать к незодымым растворам. Например, хлорирование бензола проводилось в среде эфира, насыщенного хлористым водородом⁵, уксусной кислоты, насыщенной хлористым литием⁶, в смеси уксусной и концентрированной соляной кислот⁷ и, наконец, в метиловом спирте, насыщенным хлористым водородом^{8, 9}.

Разряд ионов фтора требует значительно более положительного потенциала, чем разряд ионов гидроксила, вследствие этого водные растворы непригодны для процессов электрохимического фторирования. Химическая активность элементарного фтора крайне затрудняет выбор растворителя. По-видимому, единственный растворитель, дающий удовлетворительные результаты, жидкий фтористый водород¹⁰. Чистый фтористый водород обладает незначительной электропроводностью¹¹, но он хорошо растворяет большинство органических соединений (спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, нитрилы, кетоны, амины и пр.), образуя электропроводные растворы, что свидетельствует о процессе диссоциации, происходящем при растворении. По характеру диссоциации растворы во фтористом водороде коренным образом отличаются от водных растворов тем, что электролитической диссоциации подвергается не растворенное вещество, а растворитель, т. е. фтористый водород¹², например, процессы диссоциации, происходящие при растворении во фтористом водороде спирта и эфира, можно представить следующими уравнениями:



т. е. единственным анионами, присутствующими в растворе являются, ионы фтора, что исключает протекание побочных электрохимических процессов кроме разряда ионов фтора.

Следует отметить, что ряд органических соединений, например углеводороды, почти не растворимы во фтористом водороде и не образуют с ним электропроводных растворов. Для осуществления электрохимического фторирования таких соединений предлагается к фтористому водороду добавлять небольшое количество веществ, придающих электропроводность смеси, например воду, цианистую ртуть, аммиак, метиловый спирт, уксусную кислоту, пиридин, 2-фторпиридин или фториды щелочных металлов¹⁰.

Имеются указания, что электрохимическое фторирование возможно проводить электролизом органического вещества в безводной уксусной кислоте, насыщенной бифторидом калия^{3, 13}, но, вероятно, этот растворитель применим лишь в редких случаях.

Метоксилирование и этоксилирование производят соответственно в безводном метиловом и этиловом спиртах, в которых растворено небольшое количество бромистого аммония^{14–17}.

б. Материал анода. Основное условие, которое предъявляется к анодному материалу при электрохимическом замещении является его химическая инертность. Выбор материалов, стойких к анодному процессу, чрезвычайно ограничен.

Для электрохимического фторирования в жидком фтористом водороде обычно применяют никель¹⁰, фторирование в растворе бифторид калия — уксусная кислота рекомендуется проводить на платиновом аноде^{3, 13}.

Как уже отмечалось ранее (см. раздел выбор электролита и растворителя), в процессе электрохимического хлорирования в водных растворах возможен разряд гидроксильных ионов и, для уменьшения возможных окислительных процессов, необходимо применять материал анода с высоким перенапряжением кислорода. Этому требованию в наибольшей степени удовлетворяет гладкая платина, применение которой рекомендуется почти во всех случаях электрохимического хлорирования^{5–9, 18–30}.

Попытка применить графитовый или магнетитовый аноды в процессе хлорирования бензола не дала положительных результатов⁷. При хлорировании толуола на графитовом аноде протекают окислительные процессы, приводящие к образованию орто- и пара-хлорбензойных кислот³¹.

Имеется сообщение, что хлорирование бензола и этилена удалось провести достаточно эффективно на графитовом аноде, пропитанном циануровой кислотой³² или применяя в качестве анода стержни, прессованные из смеси 50 частей графита, 40 частей хлористого натрия и 10 частей йодистого калия. Активность таких электродов, по-видимому, связана с образованием йодистого хлора, выполняющего роль переносчика в процессе хлорирования. Применение анодов указанного состава качественно влияет на процесс хлорирования. Например, при хлорировании толуола на платиновом аноде образуется смесь *o*- и *p*-хлортолуолов³³, а на прессованных графитовых анодах помимо хлортолуолов наблюдается образование 2,4-дихлортолуола³⁴.

Для осуществления процессов бромирования, йодирования, метоксилирования и получения эфиров азотной кислоты обычно применяют платиновые аноды^{14–16, 35–46}, хотя имеются указания, что в случае бромирования, йодирования и метоксилирования возможно в равной степени употреблять графитовые аноды^{17, 47, 48}, а процесс роданирования протекает более успешно на графите, чем на платине^{49–55}.

Так как анодное замещение обычно осуществляется в ванне без диафрагмы, выбор материала катода также не безразличен. По-видимому,

наиболее подходящими являются электроды из меди, никеля, железа и других металлов, обладающих низким водородным перенапряжением, так как они дают наибольшую гарантию избежать нежелательных восстановительных процессов.

в. Плотность тока. Плотность тока не оказывает в большинстве случаев влияния на механизм разряда анионов до тех пор, пока не достигнута предельная ее величина. Однако при высоких плотностях тока более вероятно получить продукты, в которых атомы водорода замещены полностью.

Например, употребляя высокую концентрацию органической кислоты и малую плотность тока, возможно получить не полностью фторированные пропионовую и маслянную кислоты⁵⁶, в то время как при плотностях тока $\sim 400 \text{ A/m}^2$ происходит полная замена атомов водорода на фтор⁵⁷. Повышение плотности тока способствует образованию полихлорпроизводных из бензола и его гомологов⁷. Йодированием 8-оксихинолина при плотности тока $0,001 \text{ A/cm}^2$ получено преимущественноmono-йодпроизводное, а при плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$ основным продуктом реакции является дийодоксихинолин⁴⁴.

Отмечается, что повышение плотности тока благоприятно сказывается на процессе бромирования индиго³⁸ и процессе образования эфиров азотной кислоты из этилена⁴⁵. Может оказаться, что при высокой плотности тока скорость образования на аноде неорганических радикалов станет больше скорости их взаимодействия с органическим веществом, в связи с чем возможно протекание дополнительных процессов. Например, в случае галоидирования, возможно выделение свободных галоидов на аноде. Этот процесс особенно опасен при проведении электрохимического фторирования, так как выделение элементарного фтора на аноде приводит к деструктивному разрушению органических веществ. Так, например, при электрохимическом фторировании янтарного ангидрида получается смесь фторангидридов перфторпропионовой и перфторянтарной кислот, причем выход последнего возрастает от 9,6 до 23,4% по веществу по мере уменьшения плотности тока от $0,03 \text{ A/cm}^2$ до $0,01 \text{ A/cm}^2$, т. е. по мере возрастания плотности тока существенно ускоряются процессы декарбоксилирования⁵⁸.

Применение слишком высоких плотностей тока нецелесообразно и при других вариантах анодного замещения. Так, при бромировании индиго наблюдалось заметное уменьшение выхода при высоких плотностях тока³⁸, это же относится, например, к случаю получения йодоформа⁴².

Исходя из вышеизложенного ясно, что в каждом конкретном случае должна существовать оптимальная плотность тока, которая соответствует наиболее эффективному протеканию процесса. Обычно эти плотности тока лежат в пределах $100\text{--}1000 \text{ A/m}^2$.

Процессы фторирования обычно проводят при плотности тока $\sim 200 \text{ A/m}^2$ ^{1, 10, 11, 59}; оптимальная плотность тока для получения хлораля 300 A/m^2 ³²; для получения хлороформа из спирта $400\text{--}800 \text{ A/m}^2$ ⁶⁰, хлороформа из ацетона 150 A/m^2 ²⁹; хлорирования высших кетонов $640\text{--}1250 \text{ A/m}^2$ ⁶¹; хлорирования этилена $700\text{--}1500 \text{ A/m}^2$ ^{30, 62}; хлорирования бензолсульфокислоты 330 A/m^2 ⁶³; бромирования сукцинимида 465 A/m^2 ⁴⁰; получения йодоформа из ацетона 130 A/m^2 ⁴³; роданирования $200\text{--}300 \text{ A/m}^2$ ^{49\text{--}53}.

г. Концентрация органического вещества. В большинстве случаев повышение концентрации органического вещества благоприятно влияет на процесс замещения. Например, при бромировании ацетона повышение концентрации последнего в растворе благоприятствует образованию бромоформа³⁵, а увеличение концентрации спирта в процессе его йодирования способствует образованию йодоформа⁴¹.

Однако многие органические вещества плохо растворимы в водных растворах, поэтому делались многочисленные попытки повысить кон-

центрацию органического вещества применением различных растворителей.

Применение растворителей нельзя признать целесообразным, так как они обычно в той или иной степени участвуют в анодном процессе, загрязняя продукты реакции. Вместо применения растворителей иногда лучше интенсивно перемешивать раствор, подвергаемый электролизу⁶⁴, или вводить органическое вещество непосредственно через пористый анод^{32, 65-68}, так как при этом почти устраняются возможные концентрационные явления и обеспечивается во время процесса максимально возможная концентрация органического вещества. С другой стороны, большой избыток органического вещества благоприятствует образованию неполностью замещенных соединений; так, электролизом растворов карбоновых кислот, содержащих сравнительно небольшую концентрацию фтористого водорода (1–5 молей НF на моль кислоты) происходит частичное замещение атомов водорода на фтор: из пропионовой кислоты получен фторангидрид β-фторпропионовой кислоты с выходом 10%, а из масляной кислоты смесь α, β, γ-формасляных кислот с выходом 20–30%⁵⁶.

Другим примером влияния концентрации органического вещества на процесс замещения может служить электрохимическое фторирование диметилсульфата. При электролизе 5–10% раствора диметилсульфата во фтористом водороде основным продуктом фторирования является гексафтордиметилсульфат⁶⁹, но при малой концентрации фтористого водорода в диметилсульфате (молярное отношение 1:5,5) при тех же условиях электролиза основным продуктом фторирования является монофтордиметилсульфат⁷⁰.

д. pH раствора. Выбор pH раствора производят индивидуально в каждом конкретном случае процесса замещения. Галоиды, например, энергично взаимодействуют со щелочами, поэтому хлорирование, бромирование и йодирование осуществляется в кислых или нейтральных средах. При хлорировании спирта в кислой среде основным продуктом реакции является хлораль^{67, 71}, в то время как в нейтральной или слабо щелочной средах образуется почти исключительно хлороформ^{18, 20}. Нейтральная среда необходима для приготовления йодоформа из спирта⁴¹, хлороформа и бромоформа из ацетона^{20, 35}, в процессе бромирования сукциниимида⁴⁰ и йодирования 8-оксихинолина⁴⁴. Другие процессы, например, хлорирование кетонов с сохранением карбонильной группы^{22, 23, 61}, хлорирование анилина^{29, 72, 73}, бромирование индиго^{38, 72, 73} и т. д. успешно протекают в кислых растворах.

Для процессов гидроксилирования больше подходит сильно щелочная среда. Для гидроксилирования этилена рекомендуется в качестве электролита использовать 25% раствор едкого натра⁷⁴.

Здесь следует более подробно остановиться на процессах, которые требуют поддержания нейтральной среды. Ввиду того, что pH раствора непрерывно изменяется в процессе электролиза, методам стабилизации pH в непрерывном процессе уделялось большое внимание. Предложен ряд вариантов решения этого вопроса, а именно: 1) употребление в качестве электролита растворов щелочноземельных металлов^{20, 60, 67, 77} (например хлористого кальция, хлористого бария и т. д.); 2) применение дополнительного (нейтрализующего) катода^{20, 43}; 3) добавление в раствор соляной кислоты¹⁸; 4) применение ртутно-железного катода^{18, 19}.

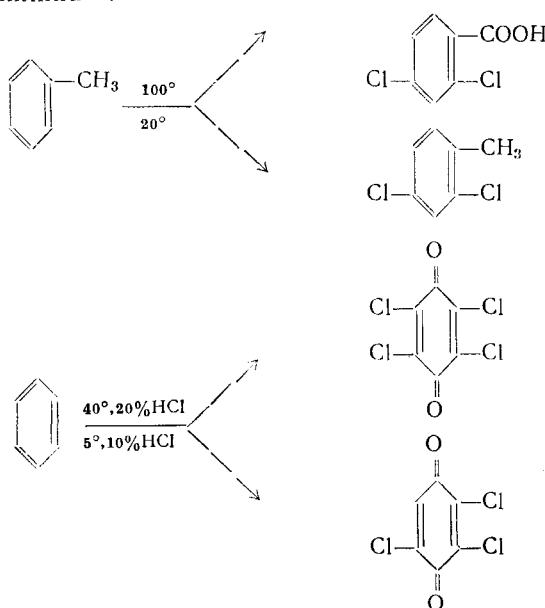
Детальное рассмотрение достоинств и недостатков всех этих методов выходит за рамки настоящей статьи. Вероятно, наиболее, надежным методом является непрерывное контролируемое подкисление раствора во время электролиза.

е. Температура оказывает весьма существенное влияние на протекание процесса замещения. Однако имеющиеся в литературе сведения не позволяют дать исчерпывающее объяснение наблюдаемым явлениям.

Роль температуры при осуществлении реакций электрохимического фторирования достаточно подробно обсуждалась в литературе¹. По мере повышения температуры в процессе фторирования увеличивается процентное содержание наиболее легколетучих продуктов (см., например⁷⁸) и уменьшается степень разрушения углеродного скелета⁷⁹.

В ряде случаев хлорирования, бромирования и йодирования небольшое повышение температуры (до 40—60°) благоприятно сказывается на протекании процесса замещения.

При более высоких температурах выход продуктов замещения начинает снижаться за счет побочных процессов. Например, в процессе электрохимического хлорирования повышение температуры, как правило, усиливает окислительные процессы, кроме того при этом преимущественно образуются продукты более глубокого хлорирования. Такие явления наблюдались при хлорировании бензола²⁸, толуола³¹, бензолсульфокислоты⁶³, анилина⁷⁵:



В других случаях, например при хлорировании кетонов⁶¹, бромировании сукцинимида⁴⁰, йодировании 8-оксихинолина⁴⁴, роданирования⁵¹ и метоксилировании¹⁴ рекомендуется применение низких температур.

4. АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Аппаратура для осуществления реакций анодного замещения жидких веществ отличается значительной простотой, так как в большинстве случаев, за исключением реакций нитрования и diazотирования, нет необходимости разделять анодное и катодное пространства пористой диафрагмой.

Для проведения реакции в небольшом масштабе электролизером может служить стеклянная трубка, запаянная с одного конца, в которую помещаются цилиндрические электроды. Для поддержания требуемой температуры электролизер погружают в водяную баню.

В ряде случаев электрохимического хлорирования, бромирования и фторирования продукты реакции не растворимы в растворе, подвергающем электролизу, и отделяются в виде тяжелого масла, что упрощает переработку продуктов электролиза. Для проведения таких реакций

удобный электролизер лабораторного типа сконструирован Изгарышевым и Поликарповым³⁶.

Для получения продуктов замещения в больших количествах целесообразно применять в качестве электролизера аппарат, в котором укрепляется электродный пакет, состоящий из чередующихся пластинчатых анодов и катодов. Для поддержания требуемой температуры, избежания концентрационных явлений и потерь органического вещества электролизер снабжают рубашкой, мешалкой и обратным холодильником. Электролизер такого типа, предназначенный для проведения электрохимического фторирования, достаточно подробно описан в монографии Саймонса^{59,80}.

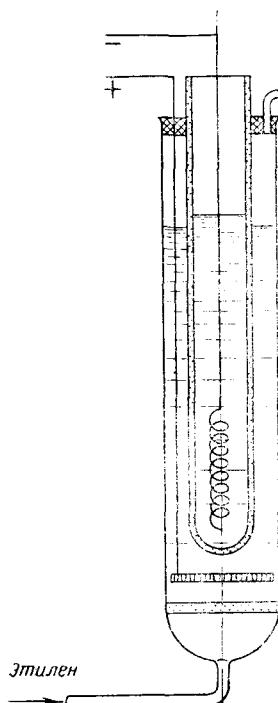


Рис. 1. Лабораторный электролизер для получения этилен-хлоргидрина

Электролизер такого типа, предназначенный для проведения электрохимического фторирования, достаточно подробно описан в монографии Саймонса^{59,80}.

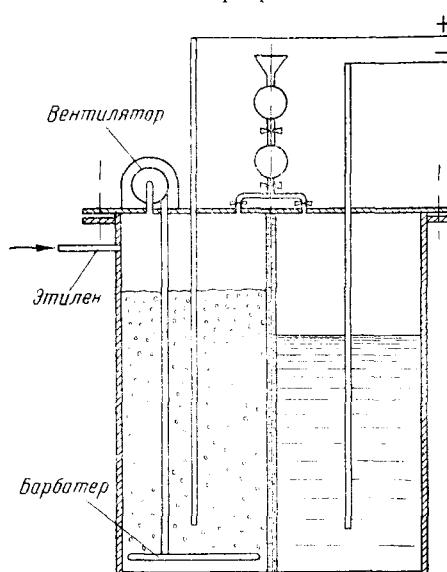


Рис. 2. Электролизер для получения этиленхлоргидрина в производственных условиях

При электрохимическом фторировании часто наблюдается образование газообразных продуктов фторирования, которые удаляются через холодильник и могут быть выделены глубоким охлаждением отходящих газов.

Значительные конструктивные трудности встречаются при проведении реакции «анодного замещения» газообразных продуктов. Один из электролизеров, предназначенный для присоединения HOCl к этилену и использованный в опытах Стендера³⁰ представлен на рис. 1. Этилен подается к поверхности анода через стеклянную пористую пластинку. Однако такую конструкцию электролизера нельзя признать удовлетворительной, ввиду значительного проскаока этилена через электролизер.

Остроумная конструкция промышленного электролизера для этого процесса, предложенная Макелроу⁸¹, изображена на рис. 2. Газ под давлением нагнетается в электролизер, где он непрерывно барботирует через раствор, пока часть этилена вступит в реакцию и давление в электролизере снизится, после чего подается свежая порция этилена.

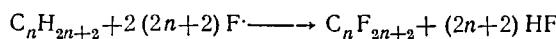
Реакции диазотирования и нитрования рекомендуется проводить в ванне с диафрагмой, так как продукты, образующиеся в процессе реакции, легко восстанавливаются на катоде. Употребляемая для этих реакций типовая аппаратура не требует специального описания.

5. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИЙ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Для того, чтобы получить ясное представление о применимости реакций «анодного замещения» в органической химии ниже приводится перечень реакций, осуществленных электрохимическим путем.

А. ФТОРИРОВАНИЕ

а. Фторирование углеводородов и их хлоропроизводных. Электрохимическое фторирование предельных углеводородов протекает по уравнению:



с образованием полностью фторированных соединений. Выход фторуглеводородов по току составляет 10–30 %.

Электрохимическим методом из углеводородов приготовлены полностью фторированные аналоги октана, изооктана, толуола, додекана и тетрадекана⁸².

Электрохимическое фторирование углеводородов сопровождается обычно полным замещением всех атомов водорода на фтор. Образование неполностью фторированных соединений наблюдается при электрохимическом фторировании галоидпроизводных углеводородов. Например, при электрохимическом фторировании хлороформа или фтористого метиlena^{78, 83} получена сложная смесь содержащая CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CHClF_2 , CCl_2F_2 , CH_2ClF , CHCl_2F , ClCF_3 и CCl_3F . Процентное содержание отдельных компонентов в значительной степени зависит от условий ведения процесса.

Электролизом расплава $\text{HF} - \text{NaF}$ в присутствии $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ в условиях интенсивного перемешивания получено соединение $\text{CHFCl} \cdot \text{CCl}_2\text{F}_2$ ⁸⁴. Аналогичные продукты получены при электрохимическом фторировании брома и йодпроизводных углеводородов⁸⁵.

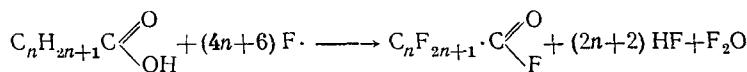
Показана возможность фторирования ненасыщенных соединений по двойной связи путем электролиза раствора бифторида калия в безводной уксусной кислоте. В этом электролите фторирование хлористого винила протекает с выходом в несколько процентов, но присоединение фтора к 1,1-дифенилэтилену по реакции:



протекает с выходом по току ~70 %^{3, 13}.

б. Фторирование карбоновых кислот и их производных. Электролизом смеси уксусной кислоты и фтористого водорода⁸⁶ или ацетата калия в расплаве $\text{HF} \cdot \text{KF}$ получена газовая смесь, содержащая фтороформ, метфоран, окись фтора, дифторметан и фтористый метил^{86, 87}.

При электролизе высших карбоновых кислот в растворах фтористого водорода образуются фторангидриды полностью фторированных кислот, содержащих такое же количество атомов углерода, что и исходная кислота:



Данная реакция рекомендована для препаративного получения фторангидридов, перфторированных пропионовой^{57, 88}, β -метокси и β -этокси-пропионовых^{89, 90}, себациновой^{91, 92}, бензойной и фенилуксусной кислот^{57, 88}.

Фторангидриды фторкарбоновых кислот могут быть также получены электрохимическим фторированием ангидридов и хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот.

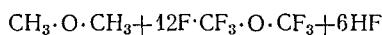
Фторированием ангидридов кислот получены многочисленные фторангидриды фторкарбоновых кислот, содержащие в углеродной цепи от 2 до 13 атомов углерода^{93, 94}.

Детально описан процесс препаративного получения фторангидрида трифторуксусной кислоты электролизом уксусного ангидрида во фтористом водороде. Максимальный выход трифторуксусной кислоты достигнут при электролизе смеси 40,5 г уксусного ангидрида, 25,5 г ацетона и 80,0 г безводного HF при плотности тока 0,028 A/cm²⁹⁵.

Ангидриды двухосновных кислот в процессе электрофторирования образуют фторангидриды одно- и двухосновных кислот. Так, электрофторированием янтарного ангидрида и последующим гидролизом продуктов получена смесь перфторпропионовой и перфторянтарной кислот. Электролизом 8% раствора адипинового ангидрида получена перфторвалериановая кислота с незначительным количеством перфторадипиновой кислоты⁵⁸.

Получение фторангидрида трифторуксусной кислоты осуществлено в промышленном масштабе⁵⁹.

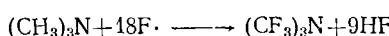
в. *Фторирование простых эфиров*. Электролизом растворов эфиров во фтористом водороде получены их перфторированные аналоги. Например:



Этим путем приготовлены полностью фторированные эфиры, содержащие от 2 до 12 атомов углерода в молекуле^{96, 97}. Аналогично эфирам ведут себя циклические окислы общей формулы $\overbrace{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n}^{\text{O}}$, где $n=2,4$ и их хлорпроизводные типы $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$ ⁹⁸.

Несколько неожиданно протекает фторирование диоксана: цикл диоксана размыкается по C—C связи с образованием диэфира $\text{CF}_3 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ ⁹⁶.

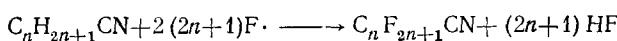
г. *Фторирование аминов*. Третичные алифатические и ароматические амины электрохимическим методом могут быть переведены в перфторированные производные. Например



Аналогично протекает фторирование циклогексиламина и многочисленных других аминов^{10, 99, 100, 101}. В ароматических аминах бензольное ядро в процессе электролиза фторируется до ядра перфторциклогексана.

Существенно не отличается процесс фторирования и некоторых более сложных аминов^{23, 102-107}.

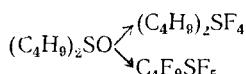
д. *Фторирование нитрилов*. Электрохимическое фторирование нитрилов может быть выражено уравнением¹²:



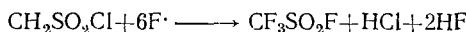
Однако в литературе отсутствуют конкретные данные об электрохимическом фторировании соединений этого класса, за исключением указания, что при электролизе раствора ацетонитрила в безводном фтористом водороде с незначительным выходом получено соединение $\text{CF}_3 \cdot \text{CF}_2\text{NF}_3$ ¹⁰.

е. *Фторирование серусодержащих соединений.* При электрохимическом фторировании соединений, содержащих группировки $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ могут быть получены соответствующие перфторированные соединения, однако, кроме перфторированного соединения, обычно, в значительных количествах образуются шестифтористая сера и многочисленные продукты деструктивного фторирования. В табл. 1 приведены продукты, полученные при электрохимическом фторировании различных представителей этого класса.

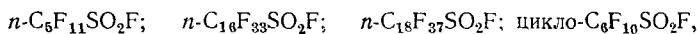
Электрофторирование дибутилсульфоксида может быть выражено уравнением¹¹⁰:



Диметилсульфат при электрохимическом фторировании образует в зависимости от условий электролиза гексафтор- или монофтордиметилсульфат^{69, 70}. Из метиленсульфофорида получена сложная смесь продуктов¹¹³. Метиленсульфохлорид легко фторируется электрохимическим путем, образуя почти количественно перфторированное производное¹¹⁴:



Аналогично протекает фторирование этиленсульфохлорида, выход перфторированного производного достигает 87%¹¹⁵, и некоторых других сульфопроизводных. В частности, запатентован метод получения следующих фторангидридов перфторсульфокислот:



которые рекомендуются в качестве исходных веществ для приготовления поверхностно-активных добавок к хромовым электролитам^{116, 117}.

В тех же условиях органические соединения селена не образуют фторсодержащих производных¹⁰⁸.

* * *

Во всех перечисленных выше примерах электрофторирования с тем или иным выходом образуется перфторированное производное исходного органического вещества. Однако при этом всегда протекают реакции деструктивного фторирования. Например, при электрохимическом фторировании углеводородов наблюдается образование фторуглеродов с меньшим числом углеродных атомов, чем фторируемый углеводород^{82, 118}.

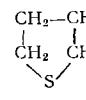
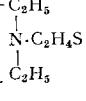
Еще более интенсивно процессы деструктивного фторирования протекают в случае кислород- и азотсодержащих соединений.

Карбоновые кислоты как одно-, так и двухосновные частично декарбоксилируются^{58, 87}.

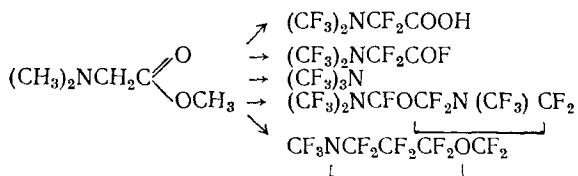
Электрофторированием ацетона⁸⁶ получена смесь почти равных объемов фтороформа и метфорана; спирты в процессе электрофторирования отщепляют гидроксильную группу, образуя сложную смесь фторуглеродов как с большим, так и с меньшим числом углеродных атомов, чем исходный спирт: из метилового спирта получены метфоран, пропиофuran и этфоран; фенол образует смесь фторуглеродов с пятью и шестью углеродными атомами^{82, 119}.

При электрофторировании раствора гуанилина в безводном фтористом водороде единственными продуктами, образующими на аноде, являются азот, трехфтористый азот и метфоран в молярном соотношении 1 : 6 : 2,22, причем трехфтористый азот образуется с выходом по току 47%¹²⁰.

ТАБЛИЦА 1

Исходный продукт		Получены продукты фторирования	Ссылки на литературу
название	формула		
Сероуглерод	CS ₂	SF ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; CF ₂ (SF ₃) ₂ ; CF ₂ (SF ₅) ₂	108
Диметилсульфид	(CH ₃) ₂ S	SF ₆ ; CF ₄ ; CF ₃ SF ₅ ; (CF ₃) ₂ SF ₄	108
Диметилдисульфид	(CH ₃ S) ₂	SF ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; CF ₃ ·SF ₄ ·CH ₂ F	109
Диэтилсульфид	(C ₂ H ₅) ₂ S	CF ₆ ; C ₂ F·SF ₅ ; (C ₂ F ₅) ₂ SF ₄	110
Ди- <i>n</i> -пропилсульфид	(n-C ₃ H ₇) ₂ S	SF ₆ ; C ₃ F ₇ SF ₅ ; (C ₃ F ₇) ₂ SF ₄	110
Ди- <i>n</i> -бутилсульфид	(n-C ₄ H ₉) ₂ S	SF ₆ ; C ₄ F ₉ SF ₅ ; (C ₄ F ₉) ₂ SF ₄	110
Ди- <i>n</i> -бутилдисульфид	(n-C ₄ H ₉ S) ₂	SF ₆ ; C ₄ F ₉ SF ₅ ; (C ₄ F ₉) ₂ SF ₄	110
Ди-трет-бутилдисульфид	(трет-C ₄ H ₉ S) ₂	продукты разделить не удалось	110
Тиофан		CF ₂ —CF ₂ ; SF ₆ ; (C ₂ F ₅) ₂ SF ₄ ; C ₃ F ₇ ·SF ₄ ·CF ₃ ; C ₄ F ₉ SF ₅ SF ₆ ; (C ₂ F ₅) ₂ O; C ₂ F ₅ OC ₂ F ₄ SF ₅ ; C ₂ F ₅ SF ₆ ; C ₂ F ₄ OC ₂ F ₄ SF ₄	110
Тиоксан		CF ₂ ·CF ₂ ·O·CF ₂ ·CF ₂ ·SF ₄ SF ₆ ; (C ₃ F ₅) ₂ O; C ₂ F ₅ OC ₂ F ₄ SF ₅ ; C ₂ F ₅ SF ₆ ; C ₂ F ₄ OC ₂ F ₄ SF ₄	110 109
Ди-(β-диэтиламиноэтил)-дисульфид		SF ₆ ; (C ₂ F ₅) ₂ NCF ₂ CF ₂ SF ₆	110
S-тритиан	(CH ₂ S) ₃	SF ₆ ; CF ₃ ; SF ₅ ; SF ₅ ·SF ₂ ·SF ₅ ; (CF ₂ SF ₄) ₃	109
Бис-1,2-диметилтиоэтан	CH ₃ SCH ₂ CH ₃ SCH ₂	CF ₃ SF ₅ ; C ₂ F ₅ ·SF ₄ ·CF ₃ ; (C ₂ F ₄ ·SF ₄) ₂ ; (C ₂ F ₅) ₂ ·SF ₄ ; CF ₃ ·SF ₄ ·CF ₂ ·CF ₂ ·SF ₅ ; SF ₆	109
Хлорангидрид S-метилтиогликолевой кислоты	CH ₃ SCH ₂ COCl	SF ₆ ; SF ₃ ·SF ₅ ; (CF ₃) ₂ SF ₄ ; SF ₆ CF ₂ COF; SF ₄ ·CF ₂ ·CF ₃ ; CF ₃ SF ₄ CF ₂ COF; CF ₃ SF ₄ CF ₂ CF ₃	111
Тиогликолевая кислота	HSCH ₂ COOH	CF ₆ ; CHF ₃ ; CO ₂ F ₂ ; COF ₂ ; C ₂ F ₆ ; CF ₃ SF ₅ ; CF ₃ COF; CF ₄ ; SF ₃ ·CF ₂ COOH; CF ₃ CO ₂ F; SF ₅ ·CF ₂ CO ₂ H; SF ₅ CF ₂ COF	112

Из метилового эфира N, N-диметилглицина получена следующая смесь продуктов¹⁰²:



При электролизе раствора цианистой ртути во фтористом водороде в результате деструктивного фторирования нитрильной группы образуются трехфтористый азот и метфоран¹⁰. Фторированием ацетонитрила, кроме его фторированного аналога, в значительных количествах получены CF_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ¹⁰.

Пиридин при электрохимическом фторировании помимо декафторпиридина образует трехфтористый азот и пентафоран¹⁰⁵, а главным продуктом фторирования хинолина являются трехфтористый азот и фторуглерод C_6F_{18} ¹⁰⁶.

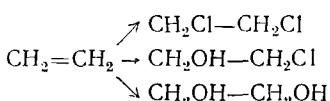
Об образовании многочисленных соединений деструктивного разрушения при фторировании серусодержащих соединений уже упоминалось нами выше (см. табл. 1).

В результате реакций деструктивного фторирования, образование фторсодержащих соединений с тем же углеродным скелетом, что и исходное вещество, обычно не превышает 20—30%.

Б. ХЛОРИРОВАНИЕ

а. Хлорирование углеводородов. Данные относительно возможности электрохимического хлорирования индивидуальных насыщенных углеводородов алифатического ряда отсутствуют.

Пока единственным изученным процессом электрохимического хлорирования ненасыщенных соединений является хлорирование этилена³⁰. При электрохимическом хлорировании этилена в водном растворе наряду с хлорированием возможно частичное или полное гидроксилирование, приводящее в конечном итоге к образованию трех продуктов:



Почти все работы, проведенные по изучению этой реакции, посвящены изысканию оптимальных условий получения этиленхлоргидрина^{30, 62, 81, 121-125}, имеющего широкое применение в качестве растворителя и в различных органических синтезах. Отмечается, что при проведении реакций на платиновом аноде с плотностью тока 1400 А/м² и 25° выход этиленхлоргидрина достигает 85,5% по току и 89,0% по веществу³⁰.

Электрохимическим хлорированием эмульсии расплавленных парафинов в концентрированной соляной кислоте на платиновом аноде при 90° получена твердая смесь продуктов, содержащих до 50% хлора¹²⁶.

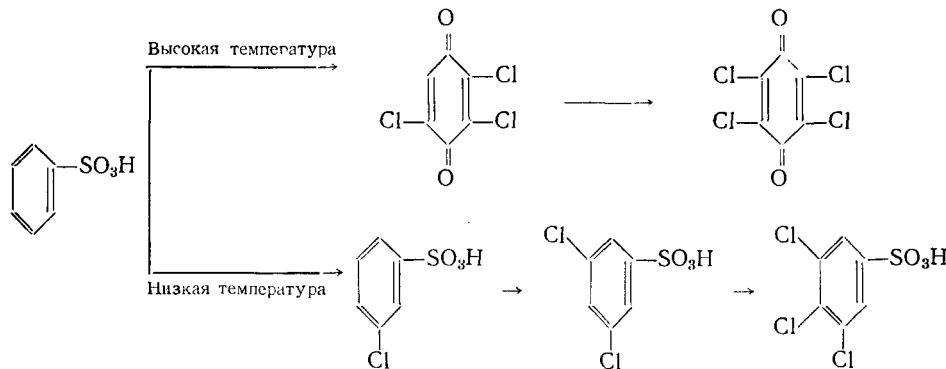
Значительно более подробно изучено электрохимическое хлорирование ароматических углеводородов. Бензол легко подвергается действию хлора, выделяющемуся на аноде с образованием ряда хлорированных продуктов^{5-9, 27, 32, 127}.

Следует отметить, что наряду с хлорированием наблюдается в некоторой степени гидроксилирование бензольного ядра.

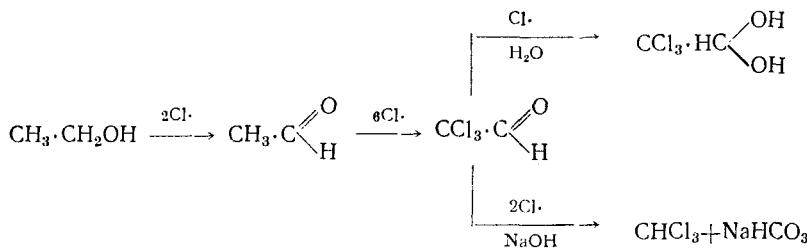
Аналогично бензолу протекает хлорирование толуола, причем в первую очередь протекает хлорирование ядра 7, 31, 34, 35.

Из нафталина электрохимическим путем получен α -хлорнафталин⁹. Сообщалось также о возможности хлорирования фенантрена, антрацена и дифенила¹²⁸.

Бензолсульфокислота образует три- и тетрахлор-*p*-бензохиноны, наряду сmono-, ди- и трихлорсульфокислотами⁶³



б. *Хлорирование спиртов.* Метиловый спирт при попытке его электрохимического хлорирования образует формальдегид. Наиболее детально изучен процесс электрохимического хлорирования этилового спирта. Общее течение процесса хлорирования может быть представлено схемой:

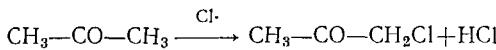


В кислой среде основным продуктом реакции является хлораль, а в щелочной среде — хлороформ. Так как хлороформ находит широкое применение в качестве растворителя, большое количество работ посвящено разработке промышленного метода его получения^{18, 19, 128, 129}. Показано, что при оптимальных условиях электролиза выход хлороформа как по веществу, так и по току может достигать 90%^{20, 41, 60}.

Максимальный достигнутый выход хлораля составляет 51,3%^{61–67, 130}. При электролитическом хлорировании изопропилового спирта образуется небольшое количество хлорсодержащих соединений, состав которых не изучался²⁰.

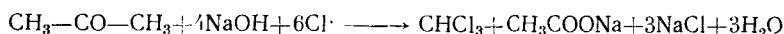
в. *Хлорирование альдегидов.* Как уже отмечалось выше (см. хлорирование спиртов) ацетальдегид является промежуточным продуктом в процессе получения хлораля и хлороформа из этилового спирта. Специальные работы, посвященные изучению электрохимического хлорирования альдегидов, отсутствуют.

г. *Хлорирование кетонов.* Электрохимическим хлорированием ацетона в кислой среде с выходом по току до 80% получен монохлорацетон^{21, 23}:



С образованием монохлорпроизводных протекает также хлорирование циклогексанона и ряда ароматических кетонов: ацетофенона, пропиофенона и бензофенона⁶¹. Выход продуктов хлорирования по току достигает 70–90%.

В щелочных растворах хлорирование ацетона протекает согласно следующему уравнению:

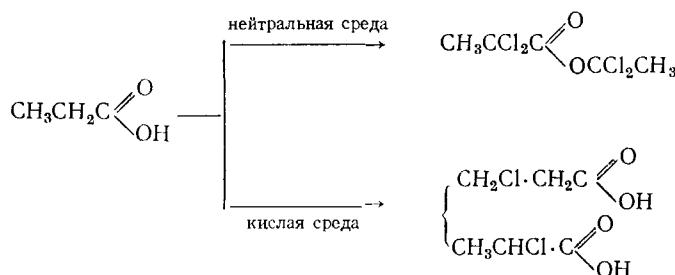


с образованием хлороформа и ацетата.

Эта реакция привлекала внимание многочисленных исследователей^{20, 43, 131–133}, так как образование хлороформа из ацетона требует меньшего расхода электроэнергии, чем при его получении из этилового спирта. В результате проведенных исследований показано, что при оптимальных условиях выход хлороформа может достигать 60% по току и 79% по веществу.

Хлороформ и уксусная кислота были получены при электрохимическом хлорировании метилэтилкетона в щелочной среде²⁰.

д. *Хлорирование карбоновых кислот*. Уксусная кислота с трудом подвергается электрохимическому хлорированию¹³⁴, поэтому она является вполне подходящим растворителем для проведения реакций электрохимического хлорирования в неводных растворах^{6, 7}. Высшие кислоты образуют хлорсодержащие соединения. Электрохимическим хлорированием пропионовой кислоты получены дихлорэтиловый эфир α -дихлорпропионовой кислоты, β -хлорпропионовая кислота и следы α -хлорпропионовой кислоты²⁵:

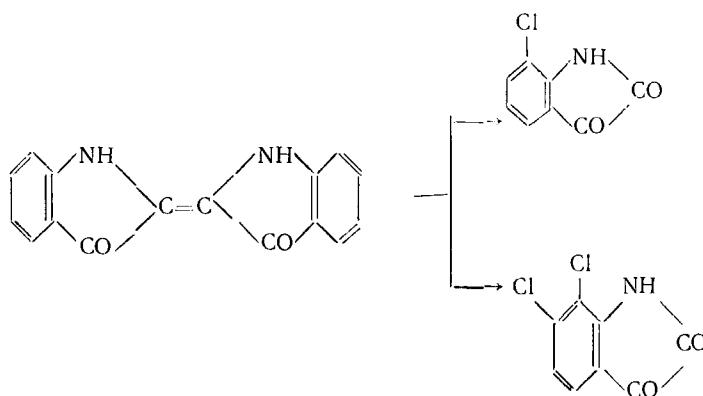


Масляная кислота образует смесь β -хлормасляной и β -дихлормасляной кислот, β -хлормасляно-изопропиловый эфир, изопропиловый эфир дихлормасляной кислоты и немного хлороформа²⁵.

Из капроновой кислоты получены *n*-амилхлорид, 1,2-дихлорпентан и хлороформ¹³⁵.

е. *Хлорирование аминов*. Данные об электрохимическом хлорировании алифатических аминов отсутствуют. Анилин при электролизе солянокислых растворов в значительной степени окисляется, образуя черный анилин, одновременно наблюдается образование небольших количеств хлорхинона, хлоранилина и тетрахлорхинона^{29, 72}. Последний образуется в значительных количествах при употреблении концентрированных растворов соляной кислоты⁷³.

ж. *Хлорирование прочих соединений*. Хлорированием индиго на платиновом аноде в солянокислом растворе получен моно- и дихлоризатин²⁷:



Из брушина приготовлен продукт $C_{21}H_{27}O_7N_2Cl_7^{136}$, природу которого установить не удалось.

При электрохимическом хлорировании цианистого водорода в разбавленной соляной кислоте получен хлорциан; при употреблении концентрированной соляной кислоты образуется кристаллическое соединение состава $[HCNCl_2]_3 \cdot 3HCl^{137}$.

Заслуживает внимание работа по электрохимическому хлорированию отработанной сульфитной жидкости¹³⁸, являющейся отходом производства вискозного шелка. Электролизом смеси сульфитной жидкости, едкого калия и хлористого калия получены, например $ClCH_2CHO$, Cl_2CHCHO и ряд других веществ, которые могут служить исходным сырьем в ряде органических производств.

Метод электрохимического хлорирования предлагалось использовать для делигнификации соломы и древесины^{139, 140}.

В. БРОМИРОВАНИЕ

а. Бромирование углеводородов. Бромированием бензола может быть получен монобромбензол с выходом по току до 23%¹⁴¹:



Изучен также электролиз комплекса $AlBr^3 \cdot 3C_6H_6$ между платиновыми электродами¹⁴².

При электрохимическом бромировании толуола в темноте протекает бромирование ядра, в то время как при освещении единственным продуктом бромирования является бромистый бензил⁴⁷.

б. Бромирование спиртов. Попытки получить бромоформ электролизом раствора щелочного бромида со спиртом не дали положительных результатов^{41, 143}. В качестве продуктов электролиза изолированы углекислота и ничтожное количество бромоформа. По-видимому, в данном процессе огромное значение имеет поддержание строго нейтральной среды, так как имеется указание на возможность получения бромоформа при употреблении в качестве электролита бромида кальция⁷⁷.

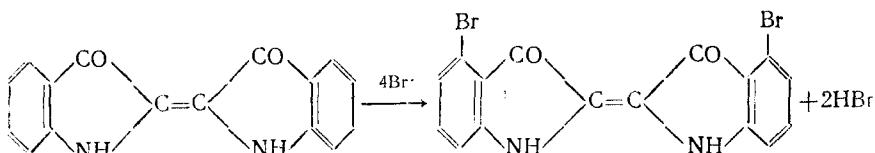
в. Бромирование кетонов. Единственным, описанным в литературе, примером электрохимического бромирования кетонов является бромирование ацетона.

В кислой среде с хорошим выходом получен монобромацетон²²:

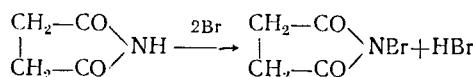


В щелочной среде почти с количественным выходом образуется бромоформ. Эта реакция аналогична получению хлороформа из ацетона^{60, 35, 129, 144}.

г. Бромирование прочих соединений. При электрохимическом бромировании индиго основным продуктом реакции является 5,5'-дигроминдиго^{38, 74, 75}, помимо небольших количеств 2,4,6-триброманилина, 5-бромизатина и, вероятно, трибромфенола и муравьиной кислоты:



Попытки ввести электрохимическим путем 4 атома брома с целью получения ценного красителя 5,7,5',7'-тетраброминдиго оказались безуспешными. Бромированием сукцинимида с выходом 54% получен N-бромсукцинимид⁴⁰:



Имеется сообщение о возможности получения эозина электрохимическим путем бромированием флуоресцина¹⁴⁵.

Электролизом сернокислого раствора лимонной кислоты и бромистого калия получен пентабромацетон¹⁴⁶. Ввиду того, что бромирование протекает количественно, эта реакция предложена для определения микроколичеств лимонной кислоты.

г. Йодирование

Ввиду того, что радикалы йода, образующиеся на аноде, лишь в редких случаях реагируют с органическими соединениями, примеры электрохимического йодирования чрезвычайно ограничены.

а. *Йодирование углеводородов*. Бензол¹⁴¹ не взаимодействует с радикалами йода, образующимися на аноде.

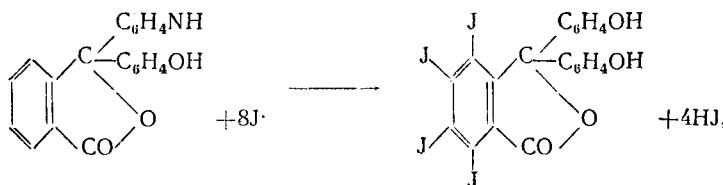
б. *Йодирование спиртов*. Единственным изученным процессом йодирования спиртов является получение йодоформа из этилового спирта. Йодирование протекает с выходом 90—98%^{41, 129, 147—149}.

Электрохимический метод приготовления йодоформа из спирта был с успехом применен для синтеза йодоформа, содержащего тяжелый изотоп йода с атомным весом 131^{150, 151}.

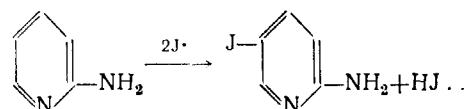
в. *Йодирование кетонов*. Детально изучен процесс получения йодоформа из ацетона. Достигнут выход йодоформа 95%^{42, 43, 152}. Реакция совершенно аналогична получению хлороформа из ацетона.

г. *Йодирование карбоновых кислот*. Сообщалось¹⁵³, что при электролизе смеси пропионата калия и йодистого калия образуется йодистый пропил, а из янтарно-кислого калия и йодистого калия β-йодпропионовая кислота. Однако эти данные нуждаются в дальнейшей проверке.

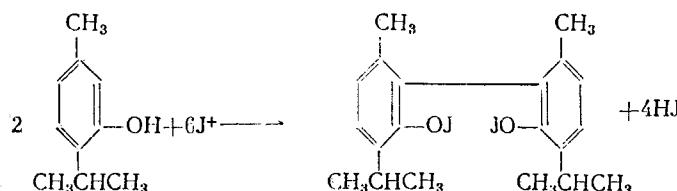
д. *Йодирование прочих соединений*. Йодированием фенолфталеина получен тетрайодфенолфталеин²⁹:



из 2-аминопиридина приготовлен 2-аминс-5-йодпиридин¹⁵⁴:

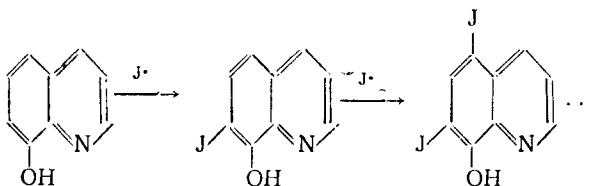


Более сложные процессы наблюдаются при йодировании производных фенолов и нафтолов в щелочных растворах. Например, из тимола образуется дитимолдийодид^{155—157}:



Аналогично, с образованием бимолекулярных продуктов йодируются: β -нафтол, резорцин, салициловая кислота, *p*-изобутилфенол, *p*-изобутил-*m*-крезол, *p*-изобутил-*o*-крезол, метил-*o*-крезол, этил-*o*-крезол, *n*-пропил-*o*-крезол, изоамил-*o*-крезол, *n*-пропил-*m*-крезол и изоамил-*m*-крезол¹⁵⁴.

8-оксихинолин образует моно- и дийодпроизводные⁴⁴:

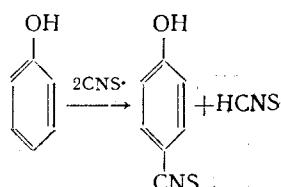


Максимально достигнутый выход моноиодного производного составляет 68% по существу и 34% по току: в то время как для 5,7-дийод-8-оксихинолина он составляет соответственно 82,4% и 32,4%.

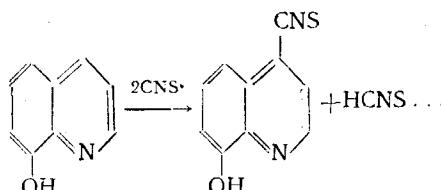
д. РОДАНИРОВАНИЕ И СЕЛЕНЦИАРИРОВАНИЕ

До последнего времени электрохимическим методом получены роданистые производные только ароматических соединений.

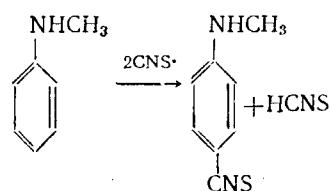
Роданированием фенола с выходом по веществу 67% получен 4-роданфенол⁵¹:



Аналогично протекает роданирование различных производных фенола, таких как резорцин (выход роданистого соединения не указан)⁴⁹, *o*-крезол (72%)⁵¹, гваяякол (20%)⁵⁰, тимол (76%), карвакрол (50%), диэтилфенол (82%)⁵¹. Во всех перечисленных соединениях группа родана вступает в пара-положение относительно гидроксильной группы. Исключение представляет *m*-крезол, роданированием которого получен 1-метил-2-окси-5-роданбензол. Роданированием 8-оксихинолина получен γ -родан-8-оксихинолин⁵¹:

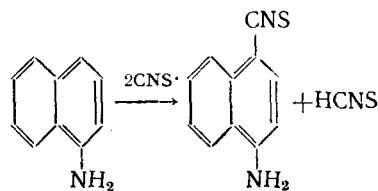


Совершенно аналогично фенолам протекает роданирование ароматических аминов. Например, роданированием метиланилина с выходом 41% получен 4-родан-N-метиланилин⁵²:



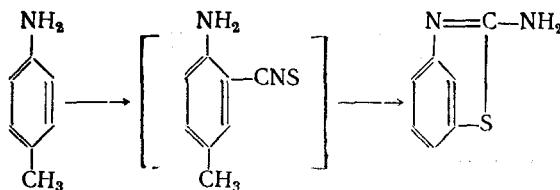
По этой же схеме протекает роданирование *o*-толуидина (выход по веществу 44%)^{49, 51}, этил-*N*-*m*-толуидина (60%)⁵², моно-этиланилина (60%)⁵¹, моно-пропиланилина (44%)⁵², моно-бутиланилина (47%)⁵², диметиланилина (85%)⁵⁰, диэтиланилина (68%)⁵⁰, этилбензиланилина (84%)⁵², антракениловой кислоты (54%)⁵², метилантракениловой кислоты (63%)⁵². Во всех перечисленных примерах группа родана вступает в пара-положение относительно аминной группы. Исключение представляют *m*-толуидин, роданированием которого с выходом 62% получен 1-метил-3-амино-5-роданобензол⁵¹ и *N,N*-диметил-*p*-толуидин, из которого с 21% выходом получен *N,N*-диметил-2-родан-4-метилбензол⁵⁰.

Из аминонафталина получен 1-амино-4-роданонафталин⁴⁹:



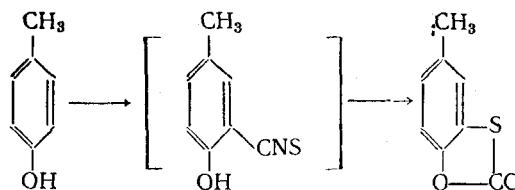
Когда группа родана направляется в *o*-положение к активной функциональной группе, содержащейся в молекуле, происходит тиазоловая перегруппировка для аминов и тиоугольная — для окисоединений.

Например, из *p*-толуидина приготовлен 2-амино-6-метоксибензотиазол⁵³:



По такой же схеме протекает роданирование фенетидина (выход 60%), апизидина (выход 57%), *p*-аминоэтилбензола (выход 90%) и *p*-аминометилбензоата⁵³.

При роданировании *p*-крезола, образующееся роданистое соединение перегруппировывается в тиоугольный эфир метилоксибензола⁵¹:

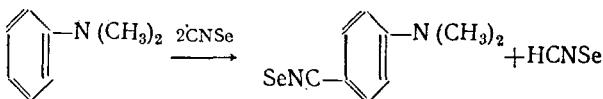


Так как в процессе электролиза перегруппировка обычно не протекает до конца, рекомендуется по окончании электролиза кипятить полученный раствор с обратным холодильником 1,5–2,0 часа.

Интересное применение электрохимического роданирования предложено немецким патентом^{158, 159}. Электролизу подвергается водный раствор лигнинсульфоновой кислоты и тиоцианата. В целях уменьшения образования полиродана в раствор добавляют хлорид натрия. В процессе электролиза выпадает не растворимое в воде роданпроизводное лигнинсульфоновой кислоты, которое может служить как исходный материал для пластмасс и как средство для борьбы с насекомыми.

По аналогии с электрохимическим роданированием возможно провести электрохимическое селеницирование.

Электрохимическим селеницированием диметиланилина с выходом по току 15—20% приготовлен 1-диметиламино-4-сеноцианбензол¹⁶⁰:

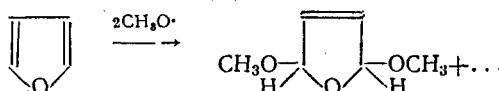


Аналогично с выходом по току 10—25% может быть осуществлено селеницирование диэтиланилина, монометиланилина и моноэтиланилина¹⁶⁰.

Е. АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

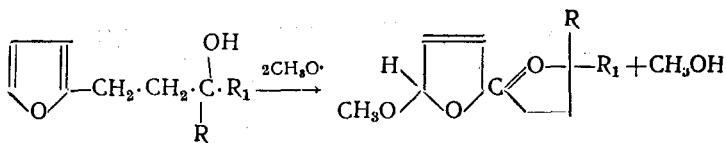
Алcoxилирование заключается во введении алcoxильных групп в молекулу органического вещества и осуществляется электролизом раствора последнего в безводном спирте, содержащем добавки неорганических солей (например, бромистого аммония).

Метоксилированием фурана приготовлен с 86% выходом по току диметоксидигидрофuran¹⁵:



Этим же путем удалось метоксилировать фурфуриловый спирт, фурфурилацетат, диметилацеталь фурфурола¹⁴ и другие производные фурана^{161—163} до соответствующих диметокси-производных.

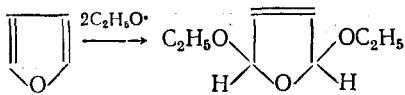
Метод электрохимического метоксилирования был применен для синтеза спиртов группы 1,6-диоккоспиро-(4,4)-нонана, путем алcoxилирования фурилалканолов. Реакция в общем виде может быть представлена уравнением:



Наряду с алcoxилированием в данном процессе протекает реакция циклизации, которая, вероятно, также вызвана действием метоксильных радикалов¹⁷.

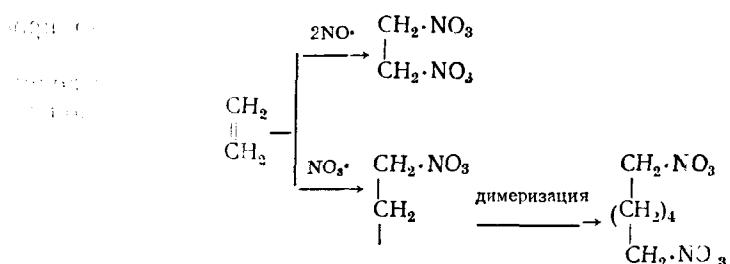
Применимость этой реакции показана на производных R=H, CH₃, (CH₃)₂CHCH₂⁻, C₂H₅⁻, и R₁-соответственно H, H, H и CH₃⁻. Выход спиртов составляет 53—76%.

Аналогично метоксилированию может быть осуществлено этоксилирование фурана¹⁶. Электролиз ведется в среде этилового спирта. Электролитом служит бромистый аммоний. Диэтоксидигидрофuran получен с выходом по току ~74,0%:



Ж. ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Электролизом солей азотной кислоты в присутствии этилена^{45, 46, 164}, получена смесь эфиров азотной кислоты в соответствии с уравнением:

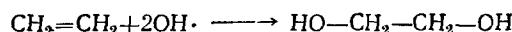


В табл. 2 представлены соединения, образующиеся при электролизе растворов органических кислот в присутствии нитратов^{153, 165–173}. Повидимому, механизм образования этих соединений в большинстве случаев состоит в том, что образующиеся при электролизе водных растворов кислот олефины подвергаются реакции, аналогичной разобранному выше случаю образования эфиров азотной кислоты из этилена.

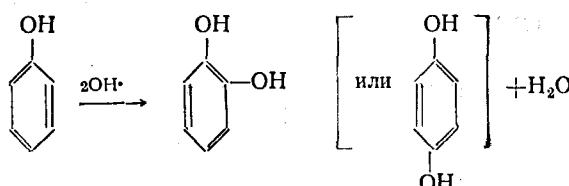
Запатентован процесс электрохимического получения нитроцеллюлозы^{174–176}. Указано, что электрохимический метод получения нитроцеллюлозы отличается безопасностью.

3. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

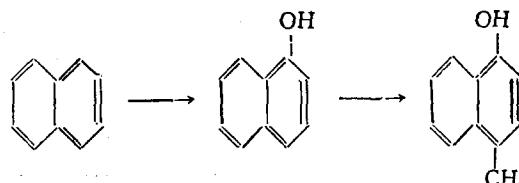
Продуванием этилена под давлением через аппарат, в котором электролизу подвергается 25% раствор едкого натра, получен этиленгликоль⁷⁶:



При анодном окислении фенола образуются гидрохинон и пирокатекин^{177, 178}:



При электрохимическом окислении нафтилина наблюдается образование α -нафтола и α , α -динафтила¹⁷⁹:



Окислением на аноде антрацена получен гексаоксантрахинон¹⁸⁰:

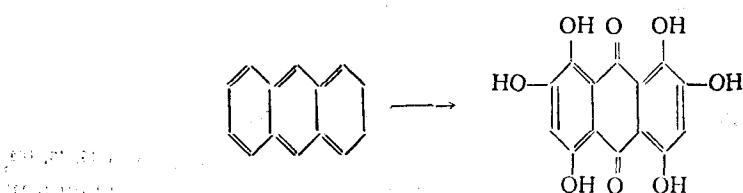


ТАБЛИЦА 2

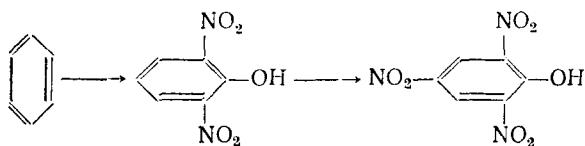
Продукты, полученные при электролизе растворов карбоновых кислот в присутствии нитратов

Исходная кислота		Полученные эфиры азотной кислоты	Ссылки на ли-тературу
название	формула		
Пропионовая	CH ₃ CH ₂ COOH	C ₂ H ₅ NO ₂ C ₂ H ₅ ONO ₂ ; O ₂ NO(CH ₂) ₂ ONO ₂ ; CH ₃ (CH ₂) ₃ ONO ₂ ; O ₂ NO(CH ₂) ₄ ONO ₂	153 165
Масляная	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₂ NO ₂ ; (CH ₃) ₂ CHONO ₂ (CH ₃) ₃ -C(CH ₂ CH ₂ CH ₂ ONO ₂); CH ₃ (CH ₂) ₃ CH-CH ₃ (CH ₃) ₂ CHCHCH ₂ ONO ₂ ; CH ₃ -CH-CH ₂ CH ₃ O ₂ NO ₂ O ₂ NO ₂	166
Валериановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₃ ONO ₂ ; CH ₃ -CH-CH-CH ₃ O ₂ NO ₂ O ₂ NO ₂	167
Изовалериановая	CH ₃ CHCH ₂ COOH CH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ ONO ₂ ; CH ₃ -CH-CH-CH ₃ CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₃ ONO ₂ ONO ₂ O ₂ NO ₂ O ₂ NO ₂	168
Капроновая	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₄ ONO ₂ ; CH ₃ (CH ₂) ₂ CH-CH ₂ O ₂ NO O ₂ NO ₂	169
Метилэтил-уксусная	CH ₃ C ₂ H ₅ > CHCOOH	CH ₃ -CH-CH-CH ₃ O ₂ NO ONO ₂	170
Изобутилуксусная	CH ₃ C ₂ H ₅ > CHCH ₂ COOH	CH ₃ -CH-CH ₂ ONO ₂	171
Энантовая	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₅ ONO ₂ ; C ₁₂ H ₂₅ ONO ₂	171
Левулиновая	CH ₃ CO(CH ₂) ₂ OOH	H ₂ C-(CH ₂) ₂ -CH ₂ H ₂ C-CH ₃ -CH-CH ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ CH ₃ -CH-CH-CH ₂ H ₂ C-CH ₂ O ₂ NO ONO ₂ ONO ₂ O ₂ NO ONO ₂	172
β-изоэамилуксусная пропионовая	i-C ₆ H ₁₁ O(CH ₂) ₂ COOH	i-C ₆ H ₁₁ O-CH ₂ -CH-O(CH ₂) ₂ -CH(CH ₂) ₂ ONO ₂	172
Малоновая	HOOCCH ₂ COOH	(CH ₂ ONO ₂) ₂ ; (CH ₂ -CH ₂ ONO ₂) ₂	173
Адипиновая	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	H ₃ C-CH ₂ -CH-CH ₂ H ₃ C-CH-CH-CH ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ H ₂ C-CH ₂ -CH-CH ₂ H ₂ C-CH-CH-CH ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂ ONO ₂	171

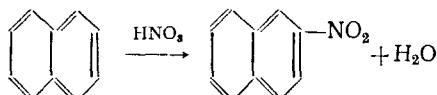
И. НИТРОВАНИЕ

Электрохимическое нитрование изучено только на примерах ароматических соединений.

Электролизом эмульсии бензола в водной азотной кислоте при 70° получены динитрофенол и пикриновая кислота¹⁸¹:



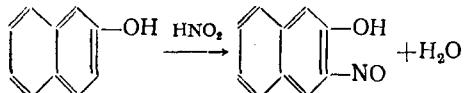
В аналогичных условиях толуол и ксиол дают те же продукты, что и при химическом нитровании^{182, 183}, из нитробензола получен *m*-динитробензол¹⁸⁴, а нитрованием нафталина с 90% выходом получен мононитронафталин¹⁸⁵⁻¹⁸⁷:



К. НИТРОЗИРОВАНИЕ

По аналогии с нитрованием, электролизом водного раствора нитрита натрия в присутствии органического вещества можно осуществить нитрозирование некоторых производных нафталина.

Из β -нафтола с выходом 53,8% приготовлен нитрозо- β -нафтол¹⁸⁸:

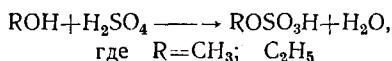


также нитрозируются α -нафтол и 1-нафтол-4-сульфокислота¹⁸⁹. Попытка электрохимического нитрозирования эфиров фенола не дала положительных результатов¹⁹⁰.

Л. СУЛЬФИРОВАНИЕ

Сведения об электрохимическом сульфировании чрезвычайно ограничены. Сообщение Пульс¹⁹¹ об электрохимическом сульфировании толуола опровергнуто работами Фихтера¹⁹².

По-видимому, единственными пока достоверными реакциями электрохимического сульфирования являются получение метилсерной¹⁹³ и этилсерной кислот¹⁴³:



протекающее вследствие концентрирования серной кислоты в прианодном слое. Важным условием осуществления этой реакции является высокая анодная плотность тока и отсутствие перемешивания.

М. ДИАЗОТИРОВАНИЕ И АЗОСОЧЕТАНИЕ

Для осуществления диазотирования и азосочетания электрохимическим путем, подвергают электролизу эквимолекулярную смесь амина, сочетаемого соединения (желательно в виде растворимой соли) и нитрита натрия.

Электрохимическим путем было приготовлено большое количество разнообразных красителей, из которых следует отметить оранжевый II¹⁹⁴⁻¹⁹⁶, конго красный^{194, 196, 197}, хризамин G^{194, 196}, бисмарк коричневый¹⁹⁶ и ряд других, которые являются предметом массового производства.

Отмечается, что азокрасители, полученные электрохимическим методом, имеют несколько иной оттенок, чем образцы, приготовленные химическим путем.

Имеется попытка применения электрохимического diazотирования к алифатическим соединениям; как полагают, главным продуктом diaзотирования глутаминовой кислоты является изоазотат¹⁹⁸.

Интересное применение электрохимического diaзотирования и азосочетания описано в ряде американских патентов¹⁹⁹⁻²⁰¹. Предложено осуществить образование красителей непосредственно в порах окрашиваемого волокнистого материала. Для этого окрашиваемый материал пропитывают раствором, содержащим diaзотируемый амин, нитрит натрия и сочетаемый компонент. К пропитанному материалу прижимают металлические матрицы и пропускают электрический ток. Краситель образуется в местах соприкосновения анода, точно воспроизводя рисунок матрицы.

В более поздних патентах^{202, 203} предлагаются некоторые изменения описанного выше способа: пористый окрашиваемый материал пропитывают раствором, содержащим уже diaзотированное соединение в форме соли diaзонания, сочетающегося компонента, неорганической соли, придающей электропроводность раствору, и замедлителя реакции азосочетания, например винной кислоты. При прохождении тока в местах прикосновения катода происходит образование красителя, так как в этих местах pH среды увеличивается. Предлагаемый метод окраски, примененный для окрашивания ткани, бумаги и других волокнистых материалов на основе целлюлозы, представляет значительный интерес.

Ввиду того, что образование красителя протекает непосредственно в порах окрашиваемого материала этот метод окраски по прочности приближается к кубовому крашению.

6. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Сопоставляя между собой продукты, получаемые как при химическом, так и при электрохимическом замещении, можно прийти к выводу, что нет принципиальной разницы между этими двумя процессами; как правило, оба метода приводят к получению одних и тех же продуктов. Однако электрохимический метод обладает некоторыми специфическими для него особенностями, что заставляет иногда отдать ему предпочтение при осуществлении реакций замещения. Например, в случаях галоидирования электрохимический метод позволяет избежать употребления свободного галоида и использовать галоид количественно, тогда как при реакциях химического галоидирования половина взятого галоида тратится непроизводительно на образование галоидводорода.

Избежать применения свободного галоида особенно желательно в процессах фторирования, ввиду агрессивного характера элементарного фтора. С другой стороны, учитывая высокую стоимость соединений фтора, брома и йода, также заманчиво более полное использование содержащихся в них галоидов для получения желаемого продукта.

По-видимому, значительный интерес с практической точки зрения представляют собой реакции электрохимического роданирования, метоксилирования, нитрования и гидроксилирования; первые два процесса, по мнению исследователей их изучавших^{15, 50, 51}, дают более удовлетворительные результаты, чем химические методы.

Наконец, электрохимическое выделение азокрасителей непосредственно в порах окрашиваемого материала также заслуживает внимательного изучения. Метод анодного замещения может оказаться полезным при синтезе производных лабильных соединений, которые претерпевают изменения при повышенных температурах и под действием активных реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Куняц, Г. А. Сокольский, Электрохимическое фторирование, сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», № 6, Госхимиздат, Москва, 1957, стр. 345—387.
2. T. Gramstad, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1956, 173.
3. H. Schmidt, H. D. Schmidt, J. prakt. Chem., 2, 250 (1955).
4. M. Youtz, J. Am. Chem. Soc., 46, 545 (1924).
5. C. Schliederberg, J. Phys. Chem., 12, 574 (1908).
6. R. Van Name, C. Maryott, Am. Journ. Science, 35, 453 (1913).
7. F. Fichter, L. Glantsstein, Ber., 49, 2473 (1916).
8. W. Jeunehomme, C. r., 199, 1027 (1934).
9. P. Jayles, C. r., 189, 686 (1929).
10. J. Simons, J. Electrochem. Soc., 95, 47 (1949).
11. И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, Госхимиздат, 1956.
12. Л. Одрит, Я. Клейнберг, Неводные растворители, ИЛ, Москва, 1955, стр. 235.
13. H. Schmidt, H. D. Schmidt, Chem. Technik, 8, 454 (1953).
14. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, P. Dietrich, Acta Chem. Scand., 6, 545 (1952).
15. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Там же, 6, 531 (1952).
16. N. Clauson-Kaas, Там же, 6, 569 (1952).
17. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ДАН, 126, 99 (1959).
18. И. Щербаков, Изв. Уральского политехн. ин-та, 3, 83 (1922—1923).
19. I. Stscherbakoff, Ztschr. Elektrochem., 31, 360 (1925).
20. J. Feuer, Там же, 25, 115 (1919).
21. A. Riché, Ann., 112, 321 (1859).
22. A. Richard, C. r., 133, 878 (1901).
23. J. Shipley, M. Rogers, Canad. J. of Res., 17, No 5 B, 152 (1939).
24. J. Kenneth, H. Inglis, F. Wootton, J. Chem. Soc., 93, 1592 (1908).
25. F. Fichter, Helv. Chim. Acta, 20, 158 (1937).
26. F. Fichter, R. Ruegg, Там же, 20, 1580 (1937).
27. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеорет, 1937.
28. A. Lowy, H. Frank, Trans. Am. Electrochem. Soc., 63, 107 (1923).
29. L. Gilchrist, J. Phys. Chem., 8, 539 (1904).
30. М. А. Калинин, В. В. Стендер, ЖПХ, 19, 1045 (1946).
31. J. Cohen, H. Dawson, P. Grasland, J. Chem. Soc., 87, 1034 (1905).
32. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Rao, M. Mathanappa, R. Patnaik, J. Sci. Ind. Research, II, B, 361 (1952).
33. H. Muhlhöfer, Диссертация, Мюнхен, 1905.
34. G. Bionda, M. Civera, Ann., 41, 814 (1951).
35. P. Coughlin, Am. Chem. J., 27, 63 (1902).
36. Н. А. Изгарышев, В. С. Поликарпов, ДАН, 27, 950 (1940).
37. В. Неминский, В. Плотников, ЖРФХО, 40, 391 (1908).
38. F. Fichter, F. Cenpi, Helv. Chim. Acta, 14, 651 (1931).
39. Нем. пат. 108838 (1899); Friedl., 5, 250.
40. M. Lamchem, J. Chem. Soc., 1950, 747.
41. K. Elbs, A. Herz, Ztschr. Elektrochem., 4, 113 (1897).
42. H. Abbott, J. Phys. Chem., 7, 84 (1903).
43. J. Teeple, J. Am. Chem. Soc., 26, 170 (1904).
44. O. Brown, B. Bergkowitz, Trans. Electrochem. Soc., 75, 385 (1939).
45. V. Ohman, Ztschr. Elektrochem., 42, 862 (1936).
46. Франц. пат. 800944 (1936); C. A., 31, 45g, (1937).
47. L. Brügel, S. Czapski, Bull. Acad. Sci. Cracow, 1909, 322.
48. A. Vyskočil, Chem. Listy, 23, 212, 249 (1929); C. A., 23, 4896 (1929).
49. Франц. пат. 702829 (1930); C. A., 1931, II, 1490.
50. F. Fichter, P. Schönthann, Helv. chim. Acta, 19, 1411 (1936).
51. Н. Мельников, С. Скляренко, Е. Черкасова, ЖОХ, 9, 1819 (1939).
52. Е. Черкасова, С. Скляренко, Н. Мельников, ЖОХ, 10, 1373 (1940).
53. Н. Мельников, Е. Черкасова, ЖОХ, 14, 113 (1944).
54. K. Schwabe, Нем. пат. 725081 (1942); C. A., 37, 5664³ (1943).
55. Нем. пат. 752114 (1944); C. A., 49, 1263⁹ (1955).
56. H. Schmidt, H. D. Schmidt, J. prakt. Chem., 2, 105 (1955).
57. A. Diesslin, E. Kauck, J. Simons, Ам. пат. 2567011 (1951); C. A., 46, 1375 (1952); см. Ам. пат. 2593737 (1952); C. A., 46, 6016h (1952).
58. М. А. Окатов, Хим. наука и пром., 4, 679 (1959).
59. Фтор и его соединения, под ред. Саймонса, ИЛ, Москва, 1953, том, 1, стр., 348; 1956, том II, стр. 315.
60. Р. Трехчинский, ЖРФХО, 38, 734 (1906).
61. J. Szper, Bull. Soc. Chim. France, 51, 653 (1932).
62. S. Bhattacharyya, M. Mathanappa, A. Patankar, J. Sci. Industr. Res., 11B, 365 (1952).
63. J. Inglis, F. Wootton, J. Chem. Soc., 93, 1592 (1908).

64. C. Ciraco, A. Lowy, Trans. Electrochem. Soc., **50**, 315 (1926).
65. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, C. Mitra, J. Scient. Ind. Rec., **11B**, 356 (1952).
66. S. Bhattacharyya, M. Muthanna, A. Patankar, Там же, **11B**, 365 (1952).
67. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, R. Parikh, Там же, **11B**, № 9, 371 (1952).
68. J. Chosh, S. Bhattacharyya, M. Muthanna, A. Patankar, Current Sci., **16**, 88 (1947).
69. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, ЖОХ, **31**, 1107 (1961).
70. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, ЖОХ, **31**, 1110 (1961).
71. S. Koidzumi, Mem. Coll. Sci. Kyoto, Imp. Univ., **8A**, 155 (1925).
72. K. Elbs, E. Brunschweiber, J. prakt. Chem. [2], **52**, 559 (1895).
73. J. Erdely, Ber., **63**, 1200 (1930).
74. Нем. пат. 145602 (1903); Friedl., **7**, 287.
75. Нем. пат. 239672 (1909); Friedl., **10**, 293.
76. Ам. пат. 1875310 (1930); С. А., **26**, 5856² (1932).
77. Франц. пат. 497583 (1918).
78. Англ. пат. 668609 (1952); С. А., **46**, 6016^a (1952).
79. С. Т. Иоффе, Хим. пром., **1952**, № 10, 15.
80. Chem. Engineering, **58**, 215 (1951).
81. K. McElroy, Ам. пат. 1253617 (1918); С. А., **12**, 703 (1918).
82. J. Simons, R. Dresdner, Trans. Electrochem. Soc., **95**, 64 (1949).
83. Ам. пат. 2601014 (1952); С. А., **46**, 8550^a (1952).
84. J. Wolfe, Англ. пат. 758402 (1956); С. А., **51**, 9381^a (1957); Ам. пат. 2806817 (1956); С. А., **51**, 17532^e (1957).
85. Пат. ФРГ 104009 (1958); С. А., **54**, 22358 (1900).
86. J. Simons, H. Francis, J. Hogg, Trans. Electrochem. Soc., **95**, 53 (1949).
87. J. Simons, W. Pearson, F. Brice, W. Wilson, Там же, **95**, 59 (1949).
88. A. Diesslin, E. Kauck, J. Simons, Англ. пат. 686678 (1953); С. А., **47**, 4770^d (1953).
89. И. М. Туманова, Б. А. Бызов, В. В. Бернеблит, Г. Б. Федорова, Авт. свид. СССР № 119873 (1959); РЖХим., **1960**, 35777.
90. T. Brice, W. Pearson, H. Scholberg, Ам. пат. 2713593 (1955); РЖХим., пат. вып., № 2, 10971 (1960).
91. R. Genthner, Ам. пат. 2606206 (1952); С. А., **46**, 10979^c (1952).
92. Англ. пат. 709559 (1954); С. А., **48**, 19541 (1954).
93. E. Kauck, A. Diesslin, Ind. Eng. Chem., **43**, 2332 (1951).
94. Англ. пат. 735730 (1955); РЖХим., **1957**, 12488ⁿ.
95. R. Kojima, T. Hayashi, S. Takagi, Nagaoya, Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, **9**, 516 (1960).
96. J. Simons, Ам. пат. 2500388 (1950); С. А., **44**, 5236 (1950); Англ. пат. 659251 (1951); С. А., **46**, 2934^b (1952).
97. E. Kauck, J. Simons, Ам. пат. 2594272 (1952); С. А., **46**, 6015^a (1952).
98. E. Kauck, J. Simons, Англ. пат. 672720 (1952); С. А., **46**, 10979^b (1952).
99. E. Kauck, J. Simons, Ам. пат. 2616927 (1952); С. А., **47**, 8771^g (1953).
100. E. Kauck, J. Simons, Англ. пат. 666733 (1952); С. А., **46**, 6015^c (1952).
101. J. Simons, Ам. пат. 2490099 (1949); С. А., **44**, 6443ⁱ (1950).
102. J. Young, R. Dresdner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1889 (1958).
103. J. Young, T. Simmons, F. Hoffmann, Там же, **78**, 5637 (1956).
104. J. Young, R. Dresdner, J. Org. Chem., **23**, 1576 (1958).
105. J. Simons, Ам. пат. 2490098 (1950); С. А., **44**, 6443^g (1950).
106. T. Simmons, F. Hoffmann, R. Beck, H. Holler, T. Katz, R. Koschar, E. Larsen, J. Mulvaney, K. Paulson, F. Rogers, B. Singleton, R. Sparks, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3429 (1957).
107. E. Kauck, J. Simons, Ам. пат. 2631151 (1953); С. А., **47**, 5827^a (1953).
108. A. Clifford, H. El-Shamy, H. Emeléus, R. Haszeldin, J. Chem. Soc., **1953**, 2372.
109. R. Dresdner, J. Young, J. Am. Chem. Soc., **81**, 574 (1959).
110. F. Hoffmann, T. Simmons, R. Beck, H. Holler, T. Katz, R. Koschar, E. Larsen, J. Mulvaney, F. Rogers, B. Singleton, R. Sparks, Там же, **79**, 3424 (1957).
111. J. Young, R. Dresdner, J. Organ. Chem., **24**, 1021 (1959).
112. R. N. Haszeldin, F. Nyman, J. Chem. Soc., **1956**, 268.
113. Г. А. Сокольский, М. А. Дмитриев, ЖОХ, **31**, 1107 (1961).
114. T. Gramstad, R. Haszeldine, Там же, **1956**, 173.
115. T. Gramstad, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met., **18**, 157 (1953).
116. T. Brice, P. Trott, Ам. пат. 2732398 (1956); US Pat. Office 448784; Швейц. пат. 151002 (1953); РЖХим., **1956**, 65670.
117. M. Phillips, Chem. Age., **77**, 883 (1957).
118. Ам. пат. 2519983 (1950); С. А., **45**, 51^h (1951).
119. J. Simons, W. Harland, Trans. Electrochem. Soc., **95**, 55 (1949).
120. A. Engelbrecht, E. Nachbaur, Monats. Chem., **90**, 371 (1959).

121. Англ. пат. 140831 (1917).
 122. Ам. пат. 1253615 (1918); С. А., 12, 702 (1918).
 123. Ам. пат. 1264536 (1918); С. А., 12, 1617 (1918).
 124. Ам. пат. 126435 (1918); С. А., 12, 1617 (1918).
 125. Ам. пат. 1875312 (1920); С. А., 26, 5962 (1932).
 126. L. Lazar, Bull. inst. politehnic Bucuresti, 20, No 2, 109 (1958).
 127. A. Lowy, H. Frank, Trans. Am. Electrochem. Soc., 63, 107 (1923).
 128. G. Bionda, Atti reale accad. Sci. Torin, Classe sci. fis. mat., 80, 213 (1944—1945).
 129. Нем. пат. 29771 (1884); Friedl., 1, 576.
 130. E. Schering, Ztschr. Elektrochem., 1, 70 (1894).
 131. F. Bottazzi, Atti R. Accad. Lincei (5), 18, II, 133 (1909).
 132. B. Waeber, Chem. Ztg., 34, 141 (1910).
 133. И. Г. Шербаков, авт. свид., СССР № 7185 (1923).
 134. A. Hering, Нем. пат. 904451 (1954); С. А., 52, 7914e (1958).
 135. H. Hofer, M. Moest, Ann., 323, 286 (1902).
 136. F. Fichter, H. Stenzl, Helv. Chim. Acta., 14, 1173 (1936).
 137. M. Sato, T. Fujisawa, J. Sato, Bull. Jamagata Univ. Engr., 5, 55 (1958).
 138. K. Schwabe, Monatsh., 81, 609 (1950).
 139. Пат. ФРГ 971953 (1959); С. А., 55, 3979в (1961).
 140. Н. А. Сычев, В. Н. Петрова, ЖОХ, 27, 461 (1954).
 141. С. Сосо, A. Lowy, Trans. Am. Electrochem. Soc., 50, 315 (1926).
 142. В. Ненинский, В. Плотников, ЖРФХО, 40, 391 (1908).
 143. O. Dupuy-Hénault, Ztschr. Elektrochem., 6, 553 (1900).
 144. E. Müller, R. Loebbe, Ztschr. Elektrochem., 10, 409 (1904).
 145. Нем. пат. 108838 (1899); Friedl., 5, 215.
 146. А. В. Сафонов, Ж. анал. химии, 13, 360 (1958).
 147. O. Dupuy-Hénault, Ztschr. Elektrochem., 7, 57 (1900).
 148. F. Foerster, W. Meves, Там же, 4, 268 (1897).
 149. Е. Мюллер, Электрохимический практикум, Гос. изд., 1927, стр. 224.
 150. P. Gerding, J. Christian, J. Am. Pharm. Assoc., 45, 188 (1956).
 151. М. С. Петрова. Статья в сб. Методы получения и измерения радиоактивных препаратов, Атомиздат, Москва, 1960, стр. 170.
 152. G. Roush, Trans. Am. Electrochem. Soc., 8, 281 (1905).
 153. W. Miller, J. Hofer, Ber., 28, 2437 (1895).
 154. Нем. пат. 85930 (1894); Friedl., 4, 1090.
 155. Нем. пат. 64405 (1891); Friedl., 3, 872.
 156. H. Zehglahrt, Ztschr. Elektrochem., 7, 501 (1901).
 157. E. Moles, M. Marquina, Ann. Soc. Espan. Fisica Quim., 17, 59 (1919).
 158. Нем. пат. 725081 (1942); С. А., 37, 5664³ (1944).
 159. Нем. пат. 752114 (1955); С. А., 49, 12163g (1955).
 160. Н. Мельников, ЖОХ, 16, 1025 (1946).
 161. P. Nedenskov, N. Elmims, J. Nielsen, N. Clauson-Kaas, Acta chem. Scand., 9, 17 (1955).
 162. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Уч. зап. Саратовского ун-та, 71, 135 (1959).
 163. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ЖОХ, 30, 976 (1960).
 164. V. Ohman, Шведск. пат. 150688 (1955); РЖХим, пат. вып. № 1, 100076 (1960).
 165. F. Fichter, W. Siegrist, Helv. Chim. Acta, 18, 18 (1935).
 166. F. Fichter, Там же, 19, 597 (1936).
 167. M. Rudin, Там же, 25, 636 (1942).
 168. F. Fichter, F. Metz, Там же, 19, 886 (1936).
 169. F. Fichter, R. Ruegg, Там же, 20, 1578 (1937).
 170. F. Fichter, O. Leupin, Там же, 21, 616 (1938).
 171. F. Fichter, P. Sutter, Там же, 21, 1401 (1938).
 172. F. Fichter, J. Herndl, Там же, 25, 229 (1942).
 173. F. Fichter, W. Steinbisch, Там же, 26, 195 (1943).
 174. Англ. пат. 2902 (1906); С. А., 1, 925 (1907).
 175. Франц. пат. 364349 (1906); С. А., 1, 2326 (1907).
 176. Нем. пат., 203377 (1906); С. А., 3, 718 (1909).
 177. F. Fichter, E. Buppiger, Bull. Soc. Chim. France, (4), 19, 281 (1916).
 178. F. Fichter, Ztschr. Elektrochem., 19, 781 (1914).
 179. K. Opo, J. Chem. Soc. Japan, 42, 38 (1921).
 180. Нем. пат. 74353 (1893); Friedl., 3, 229.
 181. Ш. Мединский, Труды Среднеазиатского государственного университета, Ташкент, 1933, вып. 6.
 182. J. Atanasiu, C. Belot, Bull. sect. sci. l'academ. Roumaine, 19, 28, 101, 106 (1938).
 183. G. Edwards, J. Roy. Tech. Coll., 5, 122 (1950).
 184. Б. В. Тронов, А. М. Плахов, А. Н. Новиков, Авт. свид. СССР, № 116848 (1959); С. А., 53, 17733 (1959).
 185. F. Fichter, E. Pluss, Helv. Chim. Acta., 15, 236 (1932).

-
186. Нем. пат. 100417 (1897); Friedl., 5, 159.
187. D. Cathane, C. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 63, 247 (1933).
188. K. Emi, Repts. Imp. Ind. Research Inst., 15, No 1, 1 (1934).
189. K. Emi, Там же, 16, № 9, 1 (1935).
190. K. Emi, Там же, 19, No 8, 1 (1938).
191. K. Puls, Chem. Ztg., 25, 263 (1901).
192. F. Fichter, H. Suenderhauf, A. Goldach, Helv. Chim. Acta., 14, 249 (1931).
193. A. Repard, Апп., (5), 17, 189 (1879).
194. Нем. пат. 152926 (1902); Friedl., 7, 361.
195. V. Raman, M. Sitaraman, Current Sci., 18, 44 (1949).
196. C. Brockman, J. Griffin, Trans. Am. Electrochem. Soc., 75, 377 (1939).
197. M. Sitaraman, V. Raman, Current Sci., 17, 234 (1948).
198. R. Krauss, J. Am. Chem. Soc., 39, 1427 (1917).
199. Ам. пат. 2419296 (1947); C. A., 41, 4927e (1947).
200. Ам. пат. 2421367 (1947); C. A., 41, 4997h (1947).
201. Ам. пат. 2430254 (1947); C. A., 42, 3683e (1948).
202. Ам. пат. 2433632 (1947); C. A., 42, 3188i (1948).
203. Ам. пат. 2435700 (1948); C. A., 42, 4072i (1948).