

УДК 541.135.5 : 547.304

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд и М. Ж. Журинов

В статье рассматривается современное состояние проблемы электрохимического алcoxилирования гетероциклических соединений, непредельных и ароматических углеводородов, карбоновых кислот, аминов, эфиров. Обсуждаются также некоторые реакции алcoxидимеризации. Уделается внимание методике проведения реакций алcoxилирования. Существенное внимание в статье уделяется современному состоянию исследований в области кинетики и механизма процесса электрохимического алcoxилирования.

Библиография — 120 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

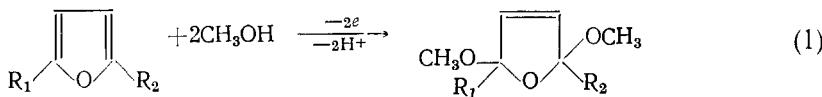
I. Введение	677
II. Электрохимическое алcoxилирование гетероциклических соединений	677
III. Электрохимическое алcoxилирование непредельных и ароматических углеводородов	680
IV. Электрохимическое алcoxилирование соединений с функциональными группами	682
V. Электрохимическая алcoxидимеризация	683
VI. Условия проведения реакции алcoxилирования и алcoxидимеризации	684
VII. Механизм реакций алcoxилирования и алcoxидимеризации	685

I. ВВЕДЕНИЕ

Результаты первых опытов по электрохимическому алcoxилированию органических соединений были опубликованы в начале 50-х годов^{1,2}. За сравнительно небольшой промежуток времени выполнено значительное количество исследований, направленных на разработку эффективных электрохимических методов синтеза самых различных алcoxипроизводных. Интерес к электролизу как к методу получения соединений этого класса определяется ценностью алcoxипроизводных, а также недостатками химических методов их синтеза. На основе алcoxилированных алифатических и алициклических органических соединений удается синтезировать полимеры и пластификаторы³⁻⁵, ценные смазочные масла⁶, эмульгаторы⁷, парфюмерные продукты⁸, экстрагенты⁹, ингибиторы окисления нефтепродуктов⁷, биологически активные препараты^{6, 10-13}.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Наиболее подробно исследовано электрохимическое алcoxилирование, главным образом, метоксилирование фурана и его производных:



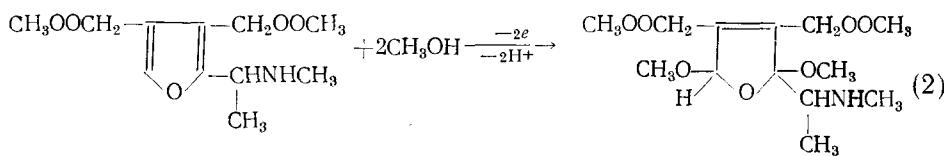
При электролизе метанольного раствора фурана ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$), содержащего в качестве электролита бромид аммония, с выходом по току до

92% образуется 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран^{1, 2, 14-19}, в результате гидролиза которого с высоким выходом получен малеиновый диальдегид — ценный полупродукт в производстве синтетических волокон²⁰.

Изучено электрохимическое метоксилирование ряда *α*-алкильных замещенных фурана^{21, 22}, например, сильвана ($R_1=H$, $R_2=CH_3$), а также таких двузамещенных как 2,5-диметилфуран ($R_1=R_2=CH_3$), который в результате метоксилирования может быть превращен в смесь *цикло*- и *транс*-изомеров 2,5-диметил-2,5-диметоксигидрофурана^{22, 23}. Соответствующие диметоксипроизводные могут быть получены в результате электрохимического метоксилирования 2-метил-5-этилфурана и 2,5-диэтилфурана²².

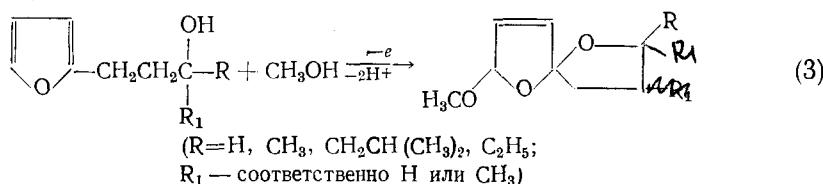
Электрохимическое метоксилирование может происходить не только за счет присоединения метоксильной группы, но и в результате замещения. Характерным примером реакции такого типа является метоксилирование хлор- и бромзамещенных фуранов²⁴. При этом помимо реакции (1) протекает реакция замещения на метоксильную группу. Было осуществлено электрохимическое метоксилирование 2-бром- и 2-иодфуранов ($R_1=Br$, I ; $R_2=H$), 5-хлор-5-бром- и 5-иодфурфуролов ($R_1=Cl$, Br , I ; $R_2=CHO$) и метилового эфира 5-бромпирослизевой кислоты ($R_1=Br$, $R_2=COOCH_3$). Во всех случаях в результате реакции получаются триметоксизамещенные.

Электрохимическое метоксилирование протекает с довольно высокой эффективностью и при электролизе некоторых других производных фурана. Например, из фурфурилового спирта ($R_1=H$; $R_2=CH_2OH$) и фурфурилацетата ($R_1=H$, $R_2=CH_2OOCCH_3$) могут быть получены соответственно с выходами 77 и 81—86% 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфуриловый спирт²¹ и 2,5-диметокси-2,2-дигидрофурфурилацетат^{18, 19, 21}. Аналогично метоксилирование на аноде фурфуральдиметилацетала ($R_1=H$; $R_2=CH(OCH_3)_2$) приводит к образованию с высоким выходом по току 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурфурилметилацетала²¹. Селективно метоксилируются с образованием соответствующих диметоксипроизводных метилового эфира пирослизевой кислоты²⁵ и некоторые производные метилового эфира этой кислоты²⁶⁻²⁸, например — $R_1=CH_2NH_2$; $R_2=COOCH_3$ или $R_1=(CH_3)_2CH$; $R_2=COOCH_3$. Наличие заместителей в 3,4-положениях не препятствует протеканию реакции присоединения метоксильных групп в 2,5-положения, что видно из следующего примера:

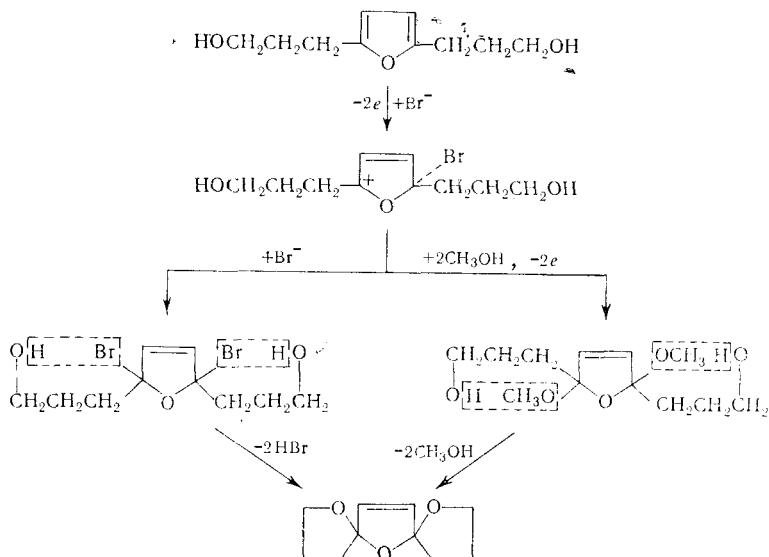


хотя выход в данном случае и не превышает 50%²⁹.

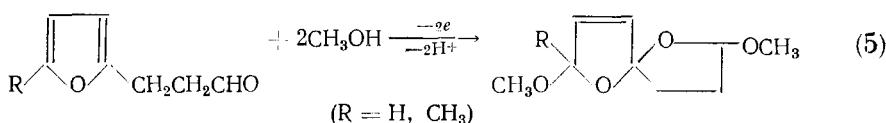
В работах Пономарева и Маркушиной^{18, 19, 30-37} исследовано электрохимическое алcoxилирование большой группы γ -фурилалканолов. При этом было показано, что, наряду с обычным присоединением метоксильной группы, происходит интрамолекулярная реакция, сопровождающаяся циклизацией:



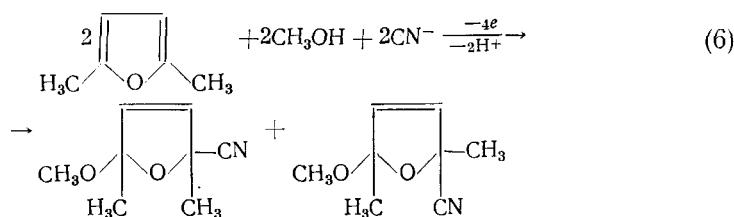
Конечными продуктами, таким образом, являются соответствующие производные 2-метокси-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонена-3. Изучены процессы электрохимического метоксилирования 1-(α -фурил)пропаола-3; 1-(α -фурил)бутанола-3; 1-(α -фурил)-5-метилгексанола-3 и третичного спирта — 1-(α -фурил)-3-метилпентанола-3. Полициклические спираны образуются при электрохимическом метоксилировании моно- и бициклических спиртов^{32, 36, 37}. К интересным результатам привела попытка электрохимического метоксилирования α, α' -фурандиалканолов-3³³. Например, из 2,5-фурандипропаола-3 получить метоксипроизводное вообще не удалось. Анодным продуктом электролиза этого соединения в метаноле, содержащем в качестве электролита бромид натрия, является транс-форма 1,6,8-триоксаспиро-(4,1,4,2)-тридецена-12. Инtramолекулярная циклизация, по-видимому, происходит за счет участия в реакции ионов бромида и гидроксильной группы исходного спирта. Реакция инtramолекулярной циклизации может быть описана следующей схемой:



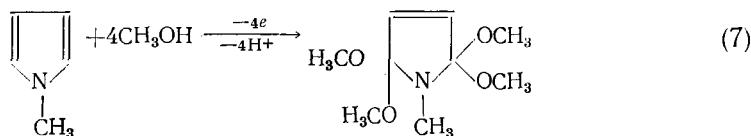
Весьма интересны реакции электрохимического метоксилирования β -карбонилсодержащих фурановых соединений. Например, электрохимическое метоксилирование фурановых альдегидов дает возможность с хорошими выходами получить соединения ряда 2,7-диметокси-1,6-диоксаспиро(4,4)-нонена-3³⁸:



Выходы гетероспиранов колеблются от 53 до 76 %. Эти продукты представляют интерес как биологически-активные препараты, в частности, некоторые из них обладают транквилизирующим действием³⁸. Если метанольный раствор гетероциклического соединения содержит легко окисляющийся анион, то электролиз может сопровождаться образованием на аноде продукта, содержащего два различных заместителя. Например, при электролизе метанольного раствора 2,5-диметилфурана, содержащего цианид натрия, с выходом 74 % образуются *цис*- и *транс*-2,5-дигидро-2-циан-2,5-диметил-5-метоксифураны³⁹:



Если при электрохимическом метоксилировании соединений фуранового ряда происходит, как правило, присоединение двух метоксильных групп, то при электролизе метанольных растворов N-метилпиррола на аноде образуется тетразамещенное производное — 1-метил-2,2,5,5-тетраметокси-3-пирролин⁴⁰:



2,6-Диметоксиридин подвергается электрохимическому метоксилированию, превращаясь в 2,3,5,6-тетраметоксиридин и 2,3,3,5,6-пентаметоксиазоклогексадиен-1,4^{40, 41}.

Несколько работ посвящено электрохимическому алcoxилированию тиофена и его производных^{42–44}. Алcoxилирование тиофена сопровождается образованием γ-дикарбонильных соединений⁴², хотя в некоторых случаях и удается сохранить пятичленный гетероцикл. Например, электрохимическим метоксилированием тиофена можно получить 2,5-диметокси-2,5-дигидротиофен с выходом 36%⁴⁵. Метоксилирование метилового эфира 3-(5-метил-2-тиенил)пропионовой кислоты также связано с разрывом цикла и образованием несодержащего серу, но включающего метоксильную группу продукта — метилового эфира 4,7-диоксо-5-октенкарбоновой кислоты⁴³. Процесс электрохимического метоксилирования 1-3-тиенил-этилацетата также связан с отщеплением серы и образованием с выходом 46% 3-диметоксиметил-4-ацетокси-2-пентен-1-алдиметил-ацетала⁴⁴.

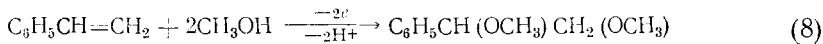
В заключение следует остановиться на аллоксилировании гидрированных производных фурана — тетрагидрофурана и тетрагидротиофена⁴⁶. И в том и в другом случаях можно получить при электролизе метанольного раствора метилата натрия с выходами 26 и 8,5% соответственно α -метокситетрагидрофuran и α -метокситетрагидротиофеn.

По-видимому, условия электрохимического этоксилирования гетероциклических соединений не должны существенно отличаться от условий метоксилирования. Об этом свидетельствуют опыты по электроокислению фурана в этаноле⁴⁷.

III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Электрохимическое алcoxилирование непредельных углеводородов протекает с меньшей селективностью, чем реакции с участием гетероциклических соединений. Наиболее подробно изучено электрохимическое метоксилирование арилзамещенных непредельных углеводородов — стирола и его производных^{48, 49}, стильтбена^{49, 50}.

В результате электрохимического метоксилирования стирола образуется с выходом 20% диметоксифенилэтан⁴⁸.



α -Метилстирол и 1,1-дифенилэтилен превращаются соответственно в диметиловый эфир 1-метил-1-фенилэтиленгликоля (15%) и диметиловый эфир 1,1-дифенилэтиленгликоля⁴⁸ с выходом 23%.

При электрохимическом этоксилировании стирола получены метан, этиан, диэтиловый эфир стиролгликоля, мезо-1,4-диэтокси-2,3-дифенилбутан и продукты конденсации ацетальдегида, образующегося, по мнению авторов⁴⁹, в результате разложения этокси-радикалов. Исследования по электрохимическому алcoxилированию стильтбена^{49, 50} указывают на возможность получения с удовлетворительным выходом диметоксидифенилэтана.

Бензол не вступает в реакцию электрохимического алcoxилирования, тогда как его производные реагируют при электролизе с образованием метоксизамещенных^{51–56}. Путем электрохимического метоксилирования толуола, этилбензола и кумола получены с низкими выходами соответственно метилбензиловый эфир, 1-метокси-1-фенилэтан и α -метоксизопропилбензол⁵¹. Активность алкилбензолов в реакции алcoxилирования падает в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Интересны сведения об электрохимическом метоксилировании 9,10-замещенных антрацена⁵³. При метоксилировании антрацена и 9,10-диметилантрацена соотношение между *цис*- и *транс*-диметоксизамещенными составляет соответственно 3 : 1 и 5 : 1. Если метоксилированию подвергать диэтил-, дипропил- и дифенилантрацены, то соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами меняется в пользу последнего, приближаясь к соотношению 1 : 1.

Реакции с участием тетрагидрофурана, индана и дифенилметана приводят к образованию соответствующих α -метиловых эфиров с низкими выходами^{55, 57}. Если в метанольном растворе тетрагидрофурана присутствуют цианиды, то при потенциалах анода $\sim 2,5$ в, кроме метоксильных производных в растворе появляются продукты электрохимического цианирования⁵⁴, например, 6-циантетрагидрофуран⁵⁶.

Электрохимическое метоксилирование циклоалканов дает соответствующие моно- и дизамещенные⁵⁸. Например, из циклогексана образуются 1-метоксициклогексен-2 и 1,1-диметоксициклогексен⁵⁸, а в некоторых случаях — 3-метоксициклогексен¹⁵⁹. Из 1-этилциклогексана-1 можно получить 1-(1-метоксиэтил)-циклогексен-1, 1-этил-3-метоксициклогексен-1 и 1-метокси-2-этилциклогексен-2⁵⁸. При метоксилировании 2-метилпентена-2 образуются три продукта — 2-метил-3-метоксипентен-1, 2-метил-2,3-диметоксипентен-1 и 2,2-диметоксипентен-2 с общим выходом 71%⁵⁸. 3,4- и 3,6-Диметоксициклогексены образуются в результате электрохимического метоксилирования циклогексадиена⁶⁰. Некоторое количество продукта присоединения метоксильного радикала в положение 1,4-обнаруживается при электролизе метанольного раствора 1,3-бутадиена^{61, 62}, хотя для этого случая более характерна реакция метоксимерганизации, о которой будет идти речь ниже.

При электрохимическом метоксилировании, так же как и в некоторых рассмотренных ранее примерах, возможно образование бифункциональных соединений за счет присоединения к молекуле углеводорода двух различных заместителей. Например, при электролизе насыщенного хлористым водородом и этиленом метанола на аноде, наряду с дихлорэтаном, образуется метоксихлорэтан^{63, 64}:

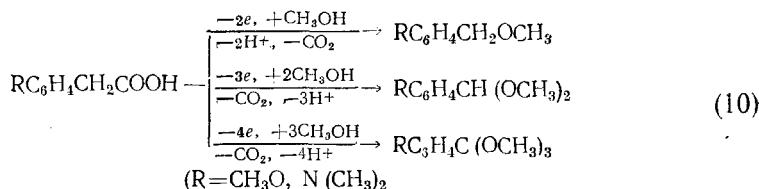


1-Окси-4-метоксибутен-2 может быть синтезирован при электролизе метанольного раствора едкого кали, содержащего 1,3-бутадиен^{62, 65}.

IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

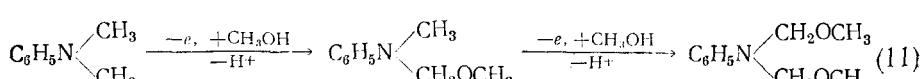
Некоторое количество исследований посвящено электрохимическому алcoxилированию органических кислот. Например, при электроокислении *экзо-*- и *эндо*-норборнан-3-карбоновой кислоты в метанольном растворе получен *экзо*-норборнилметиловый эфир, а *экзо*- и *эндо*-5-норборнен-карбоновая кислота в аналгичных условиях дает 3-метоксинонитриклиплен⁶⁶. Метоксиуглеводороды образуются при электролизе метанольных растворов органических кислот за счет замены карбоксильной группы на метоксильную. Например, при окислении на аноде в метанольном растворе кислот общей формулы *o*- $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{COOH}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{O}_2$, наряду с продуктами анодной конденсации типа Кольбе и некоторыми другими производными, характерными для реакций данного типа, обнаружено метоксипроизводное — *o*- $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ ⁶⁷. С ростом n выход эфира увеличивается. Процесс замещения может захватывать и водород боковой цепи.

Этот случай характерен для фенилуксусных кислот⁶⁶:



В результате реакции электрохимического алcoxилирования адамантан-1-карбоновой кислоты в метанольном растворе метилата натрия с выходом 65% образуется 1-метоксиадамантан⁶⁸. В тех же условиях метоксилирование адамантил-1-уксусной кислоты приводит к 3-метоксигомоадамантану⁶⁹. Если метанольный раствор непредельной кислоты содержит хлористый или бромистый водород, то, наряду с метоксильной группой, по месту двойной связи будет присоединяться хлор или бром. Таким образом из коричной кислоты можно получить α -хлор- или α -бром- β -метоксифенилпропионовую кислоты⁷⁰. Метоксилированные продукты обнаружены также при анодной конденсации по Кольбе ω -гидроперфторвалериановой и ω -гидроперфторэнантовой кислот⁷¹. Основными продуктами анодного окисления некоторых α -кетокарбоновых кислот, RCOCOOH в метанольных растворах являются метиловые эфиры RCOOCH_3 ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n=\text{C}_3\text{H}_7$) которые образуются с выходами 65—81,5%⁷². Выход эфиров возрастает в ряду R : $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7$.

В литературе имеется упоминание о возможности метоксилирования уделяли алcoxилированию аминов^{17, 40, 73, 74}. Электрохимическим методом метоксилирования *N,N*-диметиланилина получена смесь *N*-метоксиметил-*N*-метиланилина и продукта более глубокого алcoxилирования — *N,N*-(диметоксиметил)анилина⁴⁶ в соотношении 6 : 1:



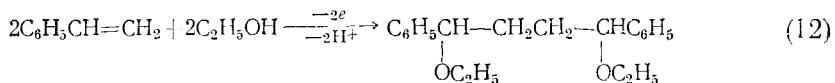
Аналогичным путем из N,N-диметилбензиламина могут быть синтезированы α -метокси-N,N-диметилбензиламин и N-метоксиметил-N-метилбензиламин, а из N-бензил-N-метилэтаноламина — 3-метил-2-фенилоксазолидин, 3-бензилоксазолидин и N-метоксиметил-N-метилбензиламин^{40, 74}. Электрохимическое метоксилирование циклогексилизоцианата протекает с малым выходом метоксилированных продуктов (20%), причем в смеси идентифицировано семь различных соединений, из которых пять оказались метоксидами⁷⁴.

Несколько работ посвящено электрохимическому метоксилированию простых эфиров. При электрохимическом метоксилировании, например, диметилового эфира резорцина с выходом 61%, образуется 2,3,3,6,6-пентаметоксициклогексадиен-1,4⁷⁶. Вератрол, однако, метоксилируется на аноде с меньшей селективностью — с образованием четырех веществ, в том числе и гексаметил-*cis*, *cis*-*o*-мукоата — продукта размыкания бензольного кольца⁷⁶. При электрохимическом метоксилировании анизола^{41, 77} в щелочном растворе образуются *o*-, *m*-, *p*-диметоксибензолы в соотношении 39 : 3 : 58⁴¹. Сложнее протекает реакция в кислой среде⁷⁷. Продуктами электролиза в этом случае являются метиловые эфиры *p*-метоксибензойной (45,3%) и *o*-метоксибензойной (4,5%) кислот, а также диметиловые эфиры малениновой (15,5%) и янтарной (23,8%) кислот.

В литературе описано также электрохимическое алcoxилирование триэтилсилана⁷⁸. Выход триэтилалcoxисилана при проведении электролиза этанольного раствора триэтилсилана колеблется в пределах 30—80%. Попытки электрохимического алcoxилирования в среде *трет*-бутинала успеха не имели.

V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АЛКОКСИДИМЕРИЗАЦИЯ

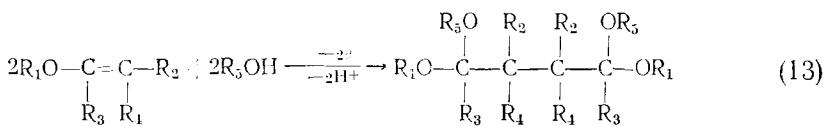
В некоторых случаях электрохимическое алcoxилирование сопровождается димеризацией с образованием диметоксипроизводных с удвоенным, по сравнению с исходным соединением, числом углеродных атомов. Например, при электролизе этанольного раствора стирола на аноде, наряду с продуктом этоксирования — диэтиловым эфиром, образуется димерный продукт — мезо-1,4-диэтокси-2,3-дифенилбутан^{49, 79}



При электролизе метанольного раствора *cis*-циклоопран-1,2-дикарбоновой кислоты образуется смесь димерного продукта — диметилового эфира бициклоопропил-2,2-дикарбоновой кислоты и метилового эфира циклопропандикарбоновой кислоты⁸⁰. Ряд исследований, выполненных в последние годы, специально посвящен изучению условий проведения реакции алcoxидимеризации и методам электросинтеза алcoxидимеров^{61, 62, 65, 79, 81, 82}.

1,3-Бутадиен в результате электрохимического метоксилирования в определенных условиях может давать три изомерных диметоксиоктадиена^{79, 83}: *транс*, *транс*-1,8-диметоксиоктадиен-2,6; *транс*-1,6-диметоксиоктадиен-2,7 и 3,6-диметоксиоктадиен-1,7. В других работах^{61, 62, 65}, кроме первого изомера, обнаружен также 1,6-диметокси-2-винилгексен-4. Выходы продуктов, однако, не превышают 15%. Помимо указанных продуктов обнаружены два изомерных диметоксидодекатриена с суммарным выходом 11%⁸³. С несколько более высокими выходами получаются метоксидимеры в процессе электролиза арилированных олефинов — стирола, α -метилстирола⁸³, изопрена⁸⁴, а также виниловых эфиров^{81, 85}. В по-

следнем случае реакция была изучена на довольно большом количестве примеров:

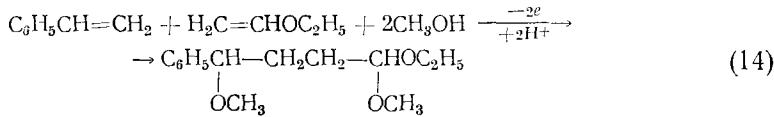


$R_1...R_5$ — радикалы C_nH_{2n+1} , причем $n=1-8$ (для R_1), $0-8$ (для $R_2=R_4$) и $1-4$ (для R_5); R_1 может быть также радикалом 5-, 6-членного циклоалкана.

Наряду с димеризацией происходит простое присоединение алcoxильных групп по месту двойной связи. Выход образующихся при этом продуктов превышает выход метоксидимеров, хотя в отдельных случаях, например, для винилэтилового эфира, он достигает 51%⁸³.

В результате анодного окисления в метанольной среде индена можно получить метоксидимер — 1,1-диметокси-2,2'-бисинданил с выходом 38%⁸³.

Наконец, следует рассмотреть реакцию анодного сочетания с образованием диметоксипроизводных, когда электролизу подвергаются спиртовые растворы двух различных ненасыщенных углеводородов⁸². Например, если подвергнуть электролизу метанольный раствор стирола и винилэтилового эфира, то образуется метоксидимер — 1,4-диметокси-4-этокси-1-фенилбутан:



Из α -метилстирола и винилэтилового эфира может быть таким образом синтезирован 1,4-диметокси-1-этокси-4-фенилпентан и т. д.

VI. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ И АЛКОКСИДИМЕРИЗАЦИИ

От выбора материала анода, электролита, концентрации исходных органических соединений, плотности тока и потенциала анода, температуры раствора во многом зависит: направление реакций алкооксилирования, природа и выходы продуктов. В литературе отсутствуют систематические исследования, сопоставляющие роли этих факторов. Однако некоторые обобщения, преимущественно качественного характера, могут быть сделаны и на основе имеющихся данных.

Электрохимическое алкооксилирование и алкооксидимеризацию проводили на анодах из платины^{17, 22, 23, 40, 48-50, 52, 54, 55, 57, 58, 60-62, 65, 68, 73, 74, 76, 85}, угля или графита^{5, 18, 19, 24, 30-38, 43-46, 75, 79, 82, 83}. В качестве катода применяли: платину^{66, 74}, графит⁸², никель^{18, 19, 40, 43, 61, 62, 65, 47} или ртуть^{22, 60}. По-видимому, для процессов электрохимического алкооксилирования гетероциклических соединений достаточно высокие выходы продуктов могут быть достигнуты как на платиновых, так и на графитовых анодах. В подавляющем же большинстве опытов по электрохимическому алкооксилированию углеводородов и функциональных органических соединений использовались платиновые аноды.

Весьма важной проблемой является выбор природы электролита. Электрохимическое алкооксилирование гетероциклических соединений с наибольшей эффективностью протекает в спиртовых растворах броми-

дов, главным образом бромида аммония. Попытки использовать в качестве электролитов спиртовые растворы цинтратов, солей карбоновых кислот, серной кислоты неизменно приводили к уменьшению выходов алcoxизамещенных. Специфическая роль бромида в процессах электрохимического алcoxилирования гетероциклических соединений обсуждается в работах ряда авторов^{2, 24, 33, 41}. Для электрохимического алcoxилирования углеводородов^{49, 61, 62, 65}, третичных аминов¹⁷ могут быть рекомендованы спиртовые растворы щелочей или алкоголятов. Попытки использовать при электрохимическом алcoxилировании непредельных углеводородов в качестве электролита бромиды приводят к образованию бромзамещенных.

Важным параметром процесса является анодная плотность тока. Электрохимическое алcoxилирование проводят в довольно широком диапазоне анодных плотностей тока — от 1 до 10 а/дм². От величины анодной плотности тока в значительной степени зависит соотношение между продуктами реакций алcoxилирования и алcoxидимеризации, если эти реакции могут протекать одновременно. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с понижением анодной плотности тока выход продуктов алcoxидимеризации, как правило, возрастает. Анодная плотность тока может влиять и на изомерный состав алcoxидимеров. Например, при электрохимическом метоксилировании 1,3-бутадиена повышение анодной плотности тока приводит к увеличению выхода линейного димера — 1,8-диметоксиктадиена-2,6 в смеси с разветвленным изомером — 1,6-диметокси-2-винилгексеном-4⁶².

На направление реакции существенно влияет концентрация исходного органического соединения. Как правило, если реакции алcoxилирования сопутствует реакция алcoxидимеризации, то возрастание концентрации исходного органического соединения способствует повышению скорости последней⁶².

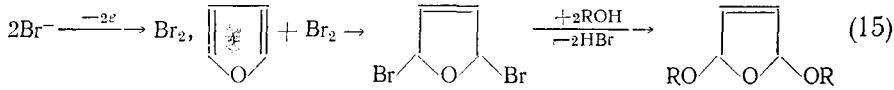
Наконец, следует остановиться на влиянии температуры подвергаемого электролизу раствора. Электролитическое алcoxилирование гетероциклических соединений в большинстве случаев рекомендуется проводить при низких температурах до -20° ^{1, 14}— 25° ⁴³. Низкие температуры (-10° — -15°) целесообразно поддерживать и в тех случаях, когда в реакциях участвуют низкокипящие продукты (например, 1,3-бутадиен) с целью уменьшения летучести и повышения растворимости. Не рекомендуется проводить реакции алcoxилирования и алcoxидимеризации при температурах выше 20° — 25° , хотя и описан случай проведения реакции метоксилирования циклогексилизоцианата при электролизе кипящего метанола, содержащего метилат натрия⁷⁵.

VII. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АЛКОХИЛИРОВАНИЯ И АЛКОХИДИМЕРИЗАЦИИ

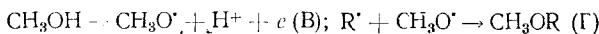
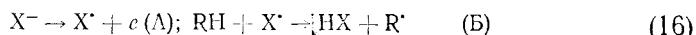
Изучению механизма реакции алcoxилирования и алcoxидимеризации посвящено значительно меньшее количество работ, чем ее промышленному осуществлению. Механизм электрохимического алcoxилирования в опубликованных исследованиях рассматривается, как правило, либо в аспекте электродных процессов (природа первичной стадии, адсорбция реагентов и т. п.), либо с точки зрения вторичных химических реакций (направление присоединения и замещения, структурные эффекты и др.). До сих пор не было предпринято исследований, в которых детально и систематически увязывались бы проблемы вторичных и первичных реакций при электрохимическом алcoxилировании и алcoxидимеризации. Литературные данные по этому вопросу нередко весьма противоречивы.

воречивы. В значительной степени это обусловлено экспериментальными трудностями, неизбежными при использовании электрохимических методик для изучения кинетики электродных процессов, протекающих в неводных средах. Существенные затруднения возникают также вследствие нестабильности поверхности анода во времени, специфического эффекта дезактивации, характерного для многих процессов анодного алcoxилирования^{44, 62, 80}. Электрохимические измерения ограничивались, как правило, снятием поляризационных кривых^{17, 74, 86, 87}. С другой стороны, истолкование механизма только на основании анализа стабильных продуктов электролиза, как это практикуется в большинстве работ (см.^{41, 88}), допускает известный произвол в построении схем реакций^{88, 89}. В связи с вышесказанным механизм реакций алcoxилирования и аллоксидимеризации остается в целом в значительной степени дискуссионным. Рассмотрим некоторые современные представления в этой области.

Общепринята точка зрения, что собственно алcoxилирование представляет собой вторичную химическую реакцию, следующую за стадией разряда на электроде электрохимически-активного агента. Однако относительно природы этого агента мнения исследователей расходятся. В первых работах по метоксилированию фурана, как уже упоминалось, было установлено, что с наибольшей эффективностью реакция протекает при использовании в качестве электролита бромистых солей. На этом основании в ряде работ^{2, 5, 15, 19, 24, 33} сделан вывод, что начальной стадией реакции является разряд иона брома. Этой точки зрения придерживаются, например, Пономарев и Маркушина^{9, 33}, которые предполагают, что алcoxилирование соединений фуранового ряда протекает в три стадии. Первая из них — окисление бромид-иона с образованием молекулярного брома, вторая — 1,4-присоединение брома к кольцу, третья — химическое алcoxилирование дибромидифурана с отщеплением HBr:



Авторы⁹⁰ исходят из аналогии с химическим алcoxилированием в присутствии брома, при котором начальной стадией является двухслойчатое электрофильное присоединение Br₂. Соколов и Гиллер считают, что при электрохимическом метоксилировании фуранов в присутствии бромистого аммония первичным актом является образование атомарного брома, затем рекомбинирующего в молекулярный, которым и осуществляется собственно метоксилирование в объеме раствора²⁴. Подобная же точка зрения получила распространение и в работах некоторых японских исследователей⁵², которые допускают, что разряд аниона, независимо от его природы, является инициирующей стадией реакции. В отличие от предыдущей схемы, по мнению японских исследователей, процесс может быть описан в виде следующих последовательных реакций:



При этом предполагается, что реакция (16Б) — скорость-определяющая. Особенностью этой схемы является электрохимическая стадия окисления на аноде молекулы спирта с образованием CH₃O-радикала. Метоксилирование протекает гомолитическим путем как реакция рекомбинации CH₃O[•] и радикала, образующегося из молекулы субстрата по уравнению (16Б). Возможно, в отдельных случаях, например в галоидсодержащих электролитах, такая схема приемлема, однако вряд ли она

может носить общий характер. Действительно, выход метоксипроизводных фурана выше в растворах бромистых солей, но эти производные образуются также и в электролитах, содержащих NH_4NO_3 , NaNO_3 , HCOONa ^{17, 91}, серную кислоту^{61, 62, 91}, щелочи^{52, 65, 84}, эфират трехфтористого бора⁹¹, цианиды, перхлораты^{38, 52, 74} и другие соединения⁵². Разряд анионов таких электролитов, например, ClO_4^- , F^- и др., требует значительно более высоких положительных потенциалов, чем значения, при которых реально протекает реакция алcoxилирования или аллоксидимеризации. Естественно, что стадия (16В) исключается, когда электролитом служит метилат.

Таким образом, схемы, допускающие в качестве начальной стадии непосредственное электрохимическое окисление спирта, протекающего при весьма невысоких положительных потенциалах, представляются более приемлемыми и, несомненно, носят более общий характер.

Независимо от расхождения во мнениях относительно природы электрохимической стадии, участие метоксильного радикала в реакции допускает подавляющее большинство исследователей. Однако утверждение, что электроокисление спиртов генерирует соответствующие алcoxильные радикалы, нередко выдвигается без достаточных оснований, опираясь лишь на сам факт образования простых эфиров. Попытка количественного подхода к этому вопросу предпринята в работе Цуцуми и сотр.⁵¹, которые показали, что относительная реакционная способность ряда ароматических соединений при электрохимическом алcoxилировании находится в полном соответствии с наблюдениями Шварца⁹² относительно их поведения в свободно-радикальных реакциях. Дальнейшее развитие такого подхода, в рамках схемы (16), иллюстрирует работа Сасаки и сотр.⁵². Исследовалась реакционная способность алкилбензолов при электрохимическом синтезе α -замещенных метиловых эфиров в различных условиях. Авторы установили линейную зависимость между выходом по току и рассчитанной из термохимических данных теплотой реакции (16Б) (лимитирующая стадия). Этот факт, по их мнению, соответствует закону Семенова о пропорциональности энергии активации и энталпии⁹³ для радикальных реакций и, следовательно, подтверждает гомолитический механизм. Так как такие взгляды получают в последнее время распространение^{55, 94}, необходимо отметить методологическую ошибочность подобных рассуждений.

Прежде всего выход метоксипроизводных по току в различных электролитах нельзя рассматривать как эквивалент относительной реакционной способности (константы скорости реакции $\text{X}\cdot + \text{RH}$), поскольку скорость образования $\text{X}\cdot$ их «действующая» концентрация, определяемая парциальным током окисления (стадия 16А), не учитывается.

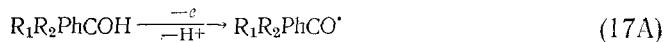
В связи с тем, что потенциал при электролизе не контролировался, а реакцию проводили гальваностатически, ставится под сомнение принципиальная возможность процесса (16А) во всех рассматриваемых случаях ($\text{X}=\text{F}^-$, ClO_4^- , OH^- , Cl^- и др.).

Некорректным также представляется применение представлений гомогенной кинетики к этой реакции, которую сами авторы считают гетерогенной⁵².

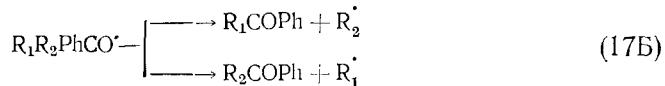
В литературе не впервые предпринимаются попытки использования термохимических данных для установления механизма электродных реакций. Ошибочность такого подхода показана в работе Конвея и Вийха⁹⁵. Добавим к этому, что соблюдение «правила Семенова — Поляни» не может само по себе рассматриваться как критерий гомолитического механизма, так как оно является частным случаем уравнения Бренстеда или «принципа линейности свободных энегрий», справедливого для

многих классов химических реакций, независимо от их механизма⁹⁶. Высказанные критические замечания, однако, не относятся к самому выводу о гомолитическом характере стадии образования эфира. Такой вывод поддерживает большинство исследователей этих реакций. Только в результате гомолитического замещения могут образовываться, по мнению авторов⁴⁸, и некоторые побочные продукты окисления алкилбензолов в спиртовых средах, например, димерные соединения.

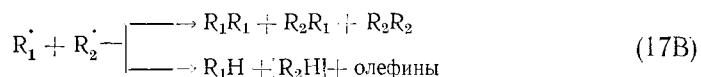
Подтверждение возможности возникновения алcoxси-радикалов получено в работе⁹⁷, посвященной окислению третичных спиртов типа R_1R_2PhCOH (R_1 и $R_2 = CH_3, C_2H_5$ и $i-C_3H_7$). Проводя электролиз в водно-диоксановом растворе спиртов, авторы цитируемой работы зафиксировали высокий выход кетонов (80—90%) и обнаружили димерные газообразные продукты. Эти данные были истолкованы как результат образования *трет.-алcoxильных* радикалов по реакциям:



Далее происходит распад на молекулу кетона и алифатические радикалы:



которые затем рекомбинируют или диспропорционируют в соответствии с уравнениями:

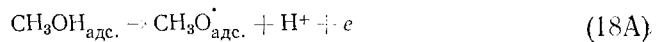


Промежуточное образование алcoxильного радикала в реакции с участием фурана предполагается также и при электролизе растворов, содержащих негалоидные электролиты^{22, 60}.

Несмотря на то, что гомолитический механизм принимается в большинстве исследований, в отношении деталей процесса (если они учитываются) также встречаются расхождения. Так, во многих работах допускается, что в условиях электролитического алcoxилирования спирт окисляется в молекулярной форме^{51, 52, 76, 94}. Однако сопоставительный анализ поляризационных измерений и состава продуктов электролиза при анодном метоксилировании третичных аминов в различных электролитах привел авторов⁷⁴ к выводу, что активным началом в собственно электрохимической стадии является только метоксильный ион. На возможность окисления спирта на аноде как в молекулярной, так и в анионной форме, в зависимости от кислотности среды, указывают опыты по алcoxилированию 1,3-диенов^{84, 98}.

В ряниих, а также в некоторых недавних исследованиях игнорируется вопрос о том, является ли реакция гомогенной или она протекает на поверхности электрода. В последнее время выполнено несколько специальных исследований в этом направлении^{17, 40, 52}.

Сасаки, Хамагучи и Нагаура⁹⁹, изучая окисление метанола на фоне $NaClO_4$, $NaOH$ и $NaOCH_3$, пришли к заключению о возможности диффузии метоксильного радикала на макро-расстояния от поверхности анода. Вывод сделан на том основании, что при электроокислении происходит выделение газа на пористой диафрагме, разделяющей катодное и анодное пространства. Этот факт интерпретирован следующим образом:





Эти результаты впоследствии никем не были подтверждены. Предложенную авторами цитируемой работы схему вряд ли можно считать достоверной, учитывая неустойчивость свободных CH_3 -радикалов.

Тот факт, что реакция

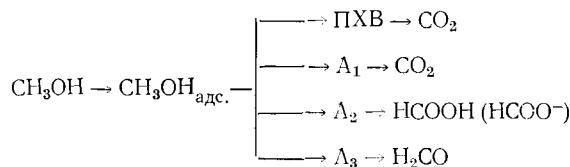


эндотермична ($q = -20 \div -40$ ккал/моль⁹³), отнюдь не является однозначным условием высокой стабильности $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$, достаточной для протекания (18Б) — (18В), как это полагают авторы⁹⁹. Действительно, уже из самой схемы (18) видно, что реакция (18Г) не является единственным путем удаления метоксильных радикалов.

В литературе приведен ряд данных, свидетельствующих об образовании при электроокислении спиртов промежуточных адсорбированных продуктов радикальной природы^{100—102}. Вопросы строения этих частиц в последние годы специально исследовались путем потенцио- и гальваностатических, потенциодинамических, радиохимических измерений^{88, 101—103}. Однако эти измерения проводили, в основном, в разбавленных водных растворах, что не позволяет безоговорочно экстраполировать их результаты к условиям аллоксилирования. На этом вопросе следует остановиться особо.

Окисление низших алифатических спиртов в водных растворах, вплоть до высоких концентраций¹⁰⁰, интенсивно изучали в последние годы в связи с проблемой топливных элементов. Как подчеркивалось ранее⁸⁸, данные этих исследований, по-видимому, не могут быть применены для однозначной интерпретации электродных процессов при аллоксилировании из-за существенных различий в условиях реакций. Однако и полностью игнорировать их (как это делается в ряде работ по электрохимическому аллоксилированию) также было бы ошибкой, тем более, что электросинтез аллоксипроизводных может протекать и в водно-спиртовых средах⁹⁸.

По поводу механизма анодного окисления спиртов в водных растворах также нет единой точки зрения^{101—103}. Данные электрохимических измерений на границе электрод — раствор спирта свидетельствуют о возможности адсорбции на поверхности анода целого спектра углерододержащих частиц, характеризующихся различной энергией связи с поверхностью. (Например: $\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{O})$, $\ddot{\text{C}}=\text{O}$, $\ddot{\text{C}}-\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ для случая окисления метанола; $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ — для этапа¹⁰⁴). В кислых растворах, по мнению некоторых авторов (см.¹⁰²), окисление метанола протекает через стадию образования частицы $[\text{COH}]_{\text{адс.}}$. Без специальных допущений подобные представления не согласуются, например, с результатами препаративного электролиза кислых спиртовых, в том числе и водно-спиртовых растворов, однозначно свидетельствующими о гомолитическом присоединении $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ к молекуле субстрата. По данным Подловченко, Фрумкина и Стенина процесс окисления метанола включает несколько параллельных стадий¹⁰⁵:



где ПХВ — прочно хемосорбированное вещество, A_1 , A_2 , A_3 — относительно слабо адсорбированные частицы неуточненного состава. Аналогичные представления развили позднее Брайтер¹⁰⁶. Легко видеть, что подобные схемы хотя и не конкретизируют природу адсорбированных промежуточных продуктов окисления спирта, допускают компромисс с результатами электросинтеза в рамках гетерогенного механизма.

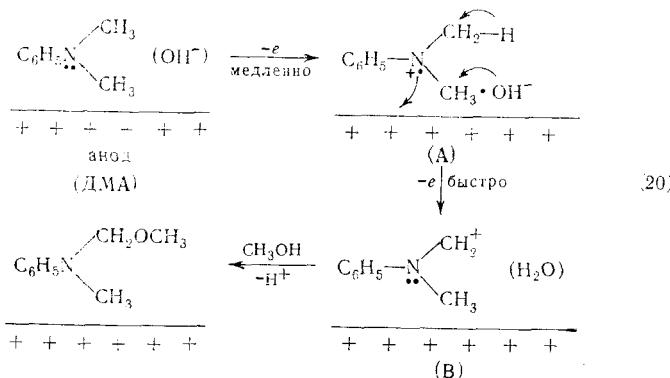
К заключению о гетерогенном характере реакции пришли также авторы цитированной ранее работы по электросинтезу алcoxсилензолов⁵². Этот вывод основан на анализе кинетических данных по зависимости (имеющей максимум) выхода метоксильного производного от концентрации спирта.

В цитированной ранее работе⁵⁵ установлено, что состав продукта электросинтеза метоксипроизводных некоторых ароматических соединений существенно отличается от результатов химического метоксилирования при термическом разложении диметилперекиси (в частности, при электролизе не образуются бензильные димеры, найденные среди продуктов химического синтеза). Эта аномалия легко может быть объяснена, если допустить, что реакционный слой локализуется вблизи электрода (высокая концентрация $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ в этом случае препятствует димеризации бензильных радикалов, способствуя образованию метоксильных производных).

К выводу о гетерогенном характере анодного алcoxсилирования приводят результаты исследования реакции с участием аминов^{17, 40, 73, 74}. В частности, согласно данным Вайнберга и сотр.^{17, 40}, адсорбция субстрата является обязательной стадией при метоксилировании третичных аминов. Вначале это заключение было сделано исходя из структуры продуктов электроокисления N,N-диметиланилина⁴⁰. В дальнейшем оно было подтверждено кинетическими данными⁷⁴. Авторы наблюдали дробный порядок реакции по амину, что характерно для адсорбции молекул субстрата в соответствии с изотермой Темкина или Фрейндлиха¹⁰⁷.

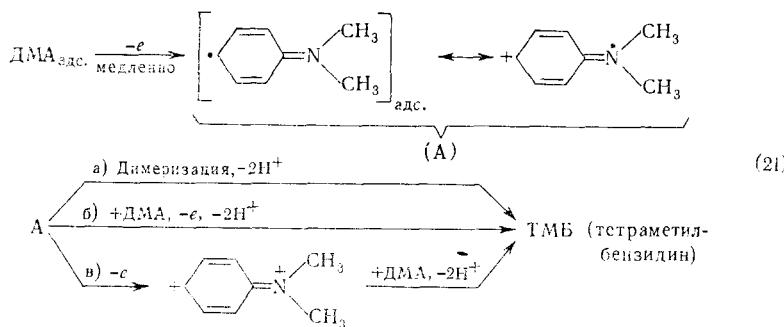
Убедительные доказательства адсорбции 1,3-диена в условиях анодного алcoxсилирования получены также в работе⁹⁸.

Исследованию электрохимического поведения субстрата на аноде удалено внимание в ряде работ, выполненных в последние годы (см.^{83, 103}). Сведения о потенциалах полуволн окисления веществ, применявшимся в реакциях алcoxсилирования, показывают принципиальную возможность разряда многих из них в области потенциалов, при которых обычно осуществляется электросинтез. Результаты исследований Эберсона и сотр.^{108–111}, а также других авторов^{112–114}, свидетельствуют о том, что многие электрохимически генерированные радикалы могут окисляться дальше при потенциалах их образования. Эти данные привели некоторых исследователей к представлениям об участии в реакции субстрата, в том числе и ионизированной формы его^{17, 40, 73, 74}. Так, например, алcoxсилирование третичных аминов, согласно данным Вайнберга и Редди¹⁷, протекает через стадию окисления адсорбированной молекулы амина. На основании анализа тафелевских участков на поляризационных кривых, а также зависимостей «потенциал — время» в гальваностатических условиях, авторы пришли к выводу, что электроокисление молекулы происходит ступенчато. На первой, лимитирующей стадии происходит отрыв одного электрона с образованием катион-радикала. Затем следует быстрая стадия дальнейшего одноэлектронного окисления катион-радикала A и сольволиз с образованием метоксипроизводного:

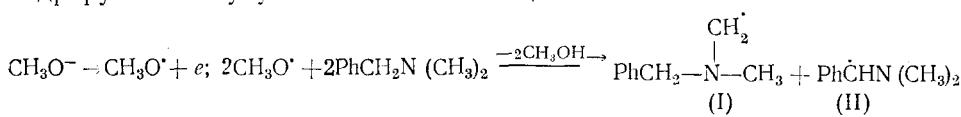


Многообразие продуктов реакции может быть объяснено в рамках этого механизма с учетом pH электролита. Основность раствора способствует депротонированию адсорбированного катион-радикала А.

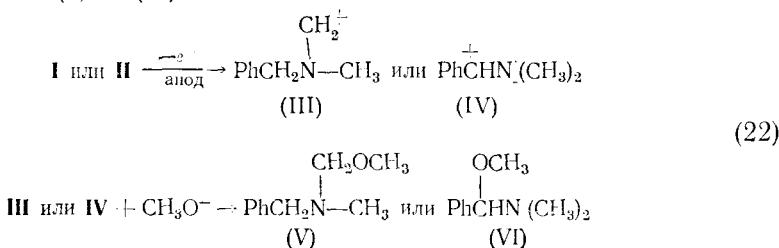
В отсутствие облегаемой гидроксил-ионом депротонизации катион-радикал А может вступать только в реакцию димеризации в соответствии с уравнениями:



Кинетические данные не позволяют сделать выбор между тремя вариантами — а, б и в. Другие авторы, изучавшие эту реакцию⁷⁴, также предполагают участие в ней ионизированных промежуточных продуктов, однако, они принимают, что окислению подвергается не молекула анилина, а адсорбированный радикал. По мнению авторов⁷⁴, начальной стадией является электроокисление метокси-аниона до CH_3O^+ , который дегидрирует молекулу амина в боковой цепи.

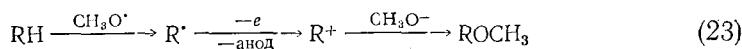


Метоксилированные продукты получаются в результате сольватации катион-радикалов (III) и (IV), образовавшихся при окислении на аноде радикалов (I) и (II):

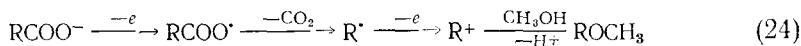


Преимущественное образование соединения (V), отмеченное также в работе¹⁷, связывается с более высокой стабильностью II по сравнению с I.

Предположение об электроокислении субстрата как необходимой стадии алcoxилирования принимают также некоторые исследователи для фуранов^{22, 60}. Такой путь в качестве альтернативы чисто гомолитического механизма допускается в случае реакции с ароматическими соединениями⁵⁵. При этом схема аналогична рассмотренной выше и включает окисление на электроде радикала, возникшего при гомолитической депротонизации молекулы субстрата электрохимически генерированным метоксилином:



Аналогичные взгляды получили распространение при объяснении механизма образования простых эфиров. Эта реакция нередко сопровождает реакцию Кольбе^{67, 115–119}. Процесс протекает следующим образом¹⁸:



К такому же выводу пришли Владислав и Фиртлер, изучавшие последовательное анионное окисление некоторых фенилуксусных кислот. По мнению этих авторов, молекула кислоты подвергается двухэлектронному окислению на аноде¹¹⁹.

Следует отметить, однако, что во многих работах образование ионов карбонации допускается лишь на основании формальной возможности окисления молекул субстрата. Для корректного решения этого вопроса необходимо в каждом случае проводить электролиз при контролируемом потенциале в сочетании с исследованием электрохимического поведения самого субстрата. Подробнее этот вопрос рассмотрен в обзорах^{88, 103}.

ЛИТЕРАТУРА

- Бельг. пат. 500356 (1951); Цит. по².
- N. Clausen-Kaas, F. Limborg, K. Clens, Acta chem. Scand., **6**, 531 (1952).
- Ам. пат. 3367960 (1965); РЖХим., **1969**, 10н162п.
- A. Corbella, P. Gariboldi, G. Tommi, G. Russo, Gazz. Chem. Ital., **98**, 1096 (1968).
- С. А. Гиллер, Г. П. Соколов, А. Я. Кармильчик, в сб. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 170.
- Ам. пат. 3338934 (1963); РЖХим., **1969**, 11н130п.
- Ам. пат. 3397238 (1965); РЖХим., **1969**, 18н113п.
- A. Marley, R. Raphael, J. Chem. Soc., **1958**, 2625.
- М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, А. В. Николаев, З. Н. Миронова, Р. А. Малеваная, Авт. свид. СССР 189856 (1964); Бюл. изобр. **1967**, № 1.
- Франц. пат. 1494957 (1966); РЖХим., **1969**, 3н54п.
- T. Vitali, F. Mossini, G. Vergascini, M. Impicciatore, Farmaco ed. scient., **23**, 1081 (1968).
- Н. А. Брусянцев, А. И. Точилкин, в сб. Биологически активные соединения (ЖОрХ), «Наука», Л.; 1968, стр. 260.
- Н. К. Близнюк, З. И. Кваша, Л. Д. Протасова, С. Л. Варшавский, Авт. свид. СССР 210859 (1967); Бюлл. изобр., **1968**, № 7.
- Ам. пат. 2714576 (1955); C. A., **49**, 15573 (1955).
- Г. П. Соколов, С. А. Гиллер, Авт. свид. СССР 149430 (1962); Бюлл. изобр., **1962**, № 16.
- Г. П. Соколов, Изв. АН Латв. ССР, **1961**, № 1, 67.
- N. Weinberg, T. Reddy, J. Am. Chem. Soc., **90**, 91 (1968).
- А. А. Пономарев, И. В. Маркушина, ДАН, **126**, 99 (1959).
- А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ЖОХ, **30**, 976 (1960).

20. А. Месс, Л. Вольф, С. А. Гиллер, С. А. Никшиа, Г. П. Соколов, Хим. волокна, **1961**, № 4, 19.
21. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, P. Dietrich, Acta chem. Scand., **6**, 545 (1952).
22. A. Baggaley, R. Brettle, J. Chem. Soc., C, **1968**, 969.
23. S. Ross, M. Finkelstein, I. Uebel, J. Org. Chem., **34**, 1018 (1969).
24. Г. П. Соколов, С. А. Гиллер, Химия гетероциклических соединений, **1965**, 163.
25. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, Acta chem. Scand., **6**, 551 (1952).
26. P. Nedenskov, N. Elming, J. Nidsen, N. Clauson-Kaas, Acta chem. Scand., **9**, 17 (1955).
27. N. Clauson-Kaas, N. Elming, L. Tille, Там же, **9**, 1 (1955).
28. Ам. пат. 2806852; С. А., **52**, 10202 (1958).
29. Датск. пат. 80385 (1956); С. А., **51**, 2048i (1957).
30. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ЖОХ, **31**, 554 (1961).
31. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Уч. зап. Саратовского ун-та, **71**, 135 (1959).
32. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Химия гетероциклических соединений, **1965**, 195.
33. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Там же, **1965**, 43.
34. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, в сб. Методы получ. хим. реагентов и преп. 1967, вып. 17, стр. 50.
35. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Там же, стр. 88.
36. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, Л. В. Попов, Химия гетероциклических соединений, **1967**, 411.
37. А. А. Пономарев, И. А. Маркушина, ЖОХ, **33**, 3957 (1963).
38. И. А. Маркушина, Н. В. Шуляковская, Т. Н. Губина, в сб. Новости электрохимии органических соединений, Казань, 1970, стр. 78.
39. T. Fuепо, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2411 (1969).
40. N. Weinberg, E. Brown, J. Org. Chem., **31**, 4054 (1966).
41. N. Weinberg, H. Weinberg, Chem. Revs., **68**, 449 (1968).
42. M. Janda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **28**, 2524 (1963).
43. M. Janda, J. Radouch, Там же, **32**, 2672 (1967).
44. M. Janda, L. Raviensky, Там же, **32**, 2675 (1967).
45. K. Kolb, Dissertation Abstr., **20**, 86 (1959).
46. T. Сено, Караку, Chemistry, **25**, 208 (1970).
47. N. Clauson-Kaas, Acta chem. Scand., **6**, 569 (1952).
48. T. Inoue, S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 661 (1965).
49. T. Inoue, K. Koymata, T. Matsuoka, S. Tsutsumi, Там же, **40**, 162 (1967).
50. T. Inoue, K. Koymata, T. Matsuoka, K. Matsuoka, S. Tsutsumi, Tetrahedron Letters, **1963**, 1409.
51. T. Inoue, K. Koymata, T. Matsuoka, K. Matsuoka, S. Tsutsumi, Kore Karaku дзаси; J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **66**, 1659 (1963).
52. K. Sasaki, H. Urata, K. Uneyama, S. Nagaura, Electrochim. acta, **12**, 137 (1967).
53. V. Parker, J. Dirlam, L. Eberson, Acta chem. Scand., **25**, 341 (1971).
54. V. Parker, B. Burgett, Tetrahedron Letters, **1968**, 2515.
55. T. Inoue, K. Koymata, S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1597 (1964).
56. K. Koymata, T. Susuki, S. Tsutsumi, Tetrahedron Letters, **1965**, 627.
57. K. Koymata, T. Susuki, S. Tsutsumi, Tetrahedron, **23**, 2675 (1967).
58. P. Courbis, C. r., **C266**, 1703 (1968).
59. T. Shono, T. Kosaka, Tetrahedron Letters, **1968**, 6207.
60. A. Baggaley, R. Brettle, J. Chem. Soc. (C), **1968**, 2055.
61. М. Ж. Журинов, М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, Авт. свид. СССР 263592, (1970); Бюлл. изобр. **1970**, № 8.
62. М. Ж. Журинов, М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, Авт. свид. СССР, 308 000 (1971); Бюлл. изобр. **1971**, № 21.
63. F. Irwin, L. Hennippen, J. Am. Chem. Soc., **63**, 858 (1941).
64. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, М. И. Калитина, Ж. прикл. химии, **38**, 2123 (1965).
65. М. Ж. Журинов, Л. А. Миркинд, М. Я. Фиошин, Изв. АН Каз. ССР, **1970**, № 2, 57.
66. T. Graylog, A. Baker, Tetrahedron Letters, **1959**, № 19, 14.
67. R. Woolford, W. Lin, Canad. J. Chem., **44**, 2783 (1966).
68. Ф. Н. Степанов, В. Ф. Баклан, С. С. Гуща, в сб. Синтез природных соединений, ЖОрХ, 1965, стр. 95.
69. Ф. Н. Степанов, С. С. Гуща, ЖОрХ, **4**, 1933 (1968).
70. Leininger, L. Pascht, Trans. Electrochem. Soc., **88**, 73 (1945).
71. А. И. Левин, О. Н. Чечина, С. В. Соколов, ЖОХ, **35**, 1778 (1965).
72. B. Wladislaw, G. Zimtengtapp, J. Chem. Soc., B, **1970**, 290.
73. N. Weinberg, J. Org. Chem., **33**, 4326 (1968).

74. P. Smith, C. Mann, Там же, **33**, 316 (1967).
75. T. Shono, I. Matsumura, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5937 (1968).
76. B. Belleau, N. Weinberg, Там же, **85**, 2525 (1963).
77. V. Parker, Chem. a. Ind., **1968**, 1363.
78. Н. П. Харитонов, Б. П. Нечаев, Г. Т. Федорова, ЖОХ, **39**, 824 (1969).
79. H. Schäfer, Chem.—Ing.—Techn., **42**, 164 (1970).
80. T. Binns, R. Brettle, G. Cox, J. Chem. Soc., C, **1968**, 584.
81. Ам. пат. 3415725 (1968); С. А. 63586 m (1969).
82. H. Schäfer, E. Steckhan, Tetrahedron Letters, **1970**, 3835.
83. H. Schäfer, E. Steckhan, Angew. Chem., **81**, 532 (1969).
84. М. Ж. Журинов, М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, Электрохимия, **8**, 438 (1972).
85. B. Belleau, I. Jong, Canad. J. Chem., **47**, 2117 (1969).
86. G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., **31**, 265 (1971).
87. K. Sasaky, S. Nagaura, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 649 (1965).
88. М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, В сб. Итоги науки. Электрохимия 1966, Изд. ВИНИТИ, М., 1968, стр. 114.
89. М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, в сб. Электрохимия (Итоги науки и техники), ВИНИТИ, М., 1972, т. 8, стр. 273.
90. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, Н. В. Молодцов, Е. Д. Хомутова, ЖОХ **31**, 3909 (1961).
91. N. Clauson-Kaas, L. Tile, Acta chem. Scand., **6**, 962 (1952).
92. M. Schwarcz, J. Am. Chem. Soc., **83**, 25 (1961).
93. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
94. K. Sasaky, W. Newby, J. Electroanal. Chem., **20**, 137 (1969).
95. B. E. Sonwane, A. K. Vijn, Electrochim. Acta, **12**, 102 (1967).
96. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовск. ГУ, 1966, стр. 22.
97. K. Magiyama, K. Migakami, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1401 (1968).
98. М. Ж. Журинов, М. Я. Фиошин, Л. А. Миркинд, в сб. Новые исследования в полярографии, «Штиница», Кишинев, 1972, стр. 294.
99. K. Sasaky, C. Namaguchi, S. Nagaura, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1086 (1964).
100. В. С. Багоцкий, Ю. Б. Васильев, О. А. Хазова, С. С. Бесскоровайная, в сб. Топливные элементы, «Наука», М., 1968, стр. 198.
101. О. А. Петрий, в сб Прогресс электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1968, т. 1, стр. 278.
102. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
103. Л. А. Миркинд, Ю. М. Тюрина, в сб. Прогресс электрохимии органических соединений, 1972, т. 2, «Наука», М.
104. R. A. Rightmire, R. L. Rowland, D. L. Boos, D. L. Beals, J. Electrochem. Soc., **111**, 249 (1964).
105. Б. И. Подловченко, А. Н. Фрумкин, В. Ф. Стенин, Электрохимия, **4**, 339 (1968).
106. M. W. Breiter, J. Phys. Chem., **72**, 1305 (1968).
107. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
108. L. Eberson, Acta chem. Scand., **17**, 2004 (1963).
109. L. Eberson, K. Nyberg, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1686 (1966).
110. L. Eberson, Electrochim. Acta, **12**, 1473 (1967). J. Am. Chem. Soc., **91**, 2402 (1969).
111. L. Eberson, S. Nilssen, Disc. Faraday Soc., **45**, 242 (1969).
112. M. Leung, J. Herz, H. W. Salzberg, J. Org. Chem., **30**, 310 (1965).
113. H. W. Salzberg, M. Leung, Там же, **30**, 2873 (1965).
114. S. D. Ross, M. F. Finkelstein, R. C. Petersen, Там же, **31**, 128 (1966).
115. M. Fink, R. C. Petersen, Там же, **25**, 136 (1960).
116. B. Wladislaw, M. M. J. Auger, Там же, **27**, 281 (1962).
117. B. Wladislaw, A. Giorgi, J. Chem. Soc., **B**, 1964, 1937.
118. E. J. Corey, N. L. Bauld, R. T. La Londe, J. Casanova, E. T. Kaiser, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2645 (1960).
119. B. Wladislaw, H. Vierlinger, J. Chem. Soc., **B**, 1968, 576.