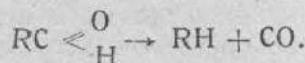


## 1. Дегидрогенизация спиртов

Хотя реакция окисления спиртов и была известна очень давно, дегидрогенизация спирта в присутствии платины, протекающая по уравнению  $R-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{RC} < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$  и приводящая к тому же продукту (ацетальдегиду), была открыта Рейсетом и Миллоном в 1843 г. [191]. Они обнаружили, что при  $220^\circ$  в присутствии губчатой платины спирт выделяет водород. Эта реакция подробно изучена как с точки зрения применимости различных катализаторов, так и с точки зрения строения реагирующих молекул.

Для общей характеристики дегидрогенизации спиртов на платине достаточно рассмотреть данные, полученные Сабатье и Сандереном [202]. Они нашли, что губчатая платина дегидрирует спирты при температурах, начиная с  $250^\circ$ , однако в случае первичных спиртов дегидрогенизация сопровождается интенсивным разложением образующихся альдегидов по уравнению



Аналогично, но еще более сильно действует платиновая чернь. Реакция была изучена на метиловом, этиловом, пропиловом и бутиловом спиртах; оказалось, что в интервале температуры  $280-300^\circ$  образующиеся альдегиды нацело разлагаются с выделением окиси углерода. Реакция разложения начинается при более низкой температуре, но идет медленно; при  $280-300^\circ$  реакция протекает уже с большой скоростью.

Вторичные спирты дают лучшие результаты, так как кетоны, образующиеся при их дегидрогенизации, значительно более устойчивы, чем альдегиды. Поэтому, например, вторичный пропиловый спирт (изопропиловый) дает с удовлетворительными выходами ацетон при катализе над платиной при  $300^\circ$ .

Аналогично реагируют и вторичные жирноароматические спирты. Так, бензгидрол  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_5$  дегидрируется над губчатым палладием в бензофенон  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ . По изложенным здесь соображениям, платина и палладий редко применяются для дегидрирования спиртов, тем более, что многие другие катализаторы (медь, никель и т. п.) действуют более гладко.

## 2. Дегидрогенизация некоторых других типов кислород содержащих соединений

Виланд [237] обнаружил, что при встряхивании влажного альдегида с палладиевой чернью на холodu происходит дальнейшая дегидрогенизация с образованием соответствующей карбоновой кислоты. При этом выделяющийся водород окклюдируется палладием.

Предельные жирные кислоты устойчивы по отношению дегидрирующих катализаторов. Исключение представляет муравьиная кислота, легко разлагающаяся на платине, палладии (а также на других металлах) с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  [197].

Своебразное превращение претерпевают гексагидроароматические кислоты и их эфиры; это превращение связано с особенностями углеводородного радикала, входящего в состав их молекул. Так, Зелинский и Уклонская [45] превратили гексагидробензойную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$  и ее эфиры соответственно в бензойную кислоту и ее эфиры. Эта реакция может представить существенный интерес при переработке растительного сырья. Эти же авторы нашли, что в аналогичных условиях циклогексанол дегидрируется в фенол.

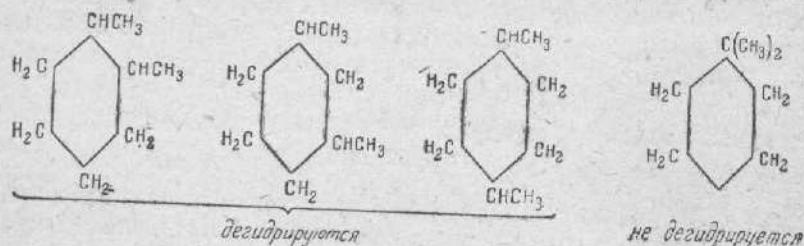
### 3. Дегидрогенизация углеводородов

Ранние наблюдения над действием платины и палладия на алифатические углеводороды показали, что реакции наступают только при высокой температуре. По существу эти реакции скорее можно назвать пиролизом в присутствии платины или палладия, чем типичной дегидрогенизацией. Кокильон [93] наблюдал, что при пропускании над нагретой докрасна палладиевой проволокой происходит разложение метана на уголь и водород. Шютценбергер [204] установил, что при пропускании ацетилена над нагретой губчатой платиной происходит его дегидрогенизация с выделением углерода.

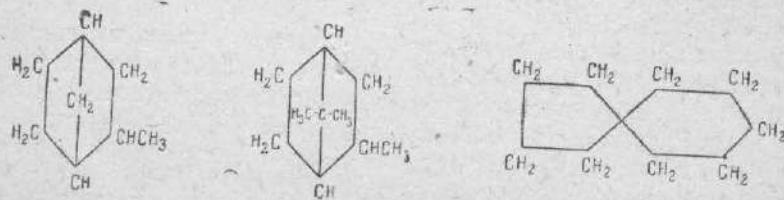
В 1911 г. Зелинский открыл реакцию дегидрогенизации гексагидроарomaticких (циклогексановых) углеводородов, протекающую без осложняющих побочных реакций на платиновых и палладиевых катализаторах при низкой температуре: реакция идет с заметной скоростью уже при  $170^{\circ}$ , а выше  $250^{\circ}$  — с большой скоростью [19].

Реакция характеризуется тем, что гексагидроароматические углеводороды отщепляют сразу три молекулы  $H_2$  и переходят в ароматические углеводороды, минуя промежуточные стадии одно- и двунепредельных циклических углеводородов.

Сопоставление отношения к дегидрогенизационному катализу разных циклических углеводородов, начиная от трехчленных и кончая восьмичленными [19; 46], а также предельных и непредельных углеводородов жирного ряда, проведенное Зелинским с сотрудниками, показало, что способностью дегидрироваться в указанных условиях обладают только шестичленные углеводороды или такие, которые содержат в своем составе шестичленный гидроароматический цикл. В высшей степени интересный факт удалось обнаружить Зелинскому при изучении дегидрогенизации изомерных гомологов циклогексана. Оказалось, что все изомерные диметилциклогексаны обычного типа (*o*-, *m*- и *n*-) легко дегидрируются, тогда как 1,1-диметилциклогексан, у которого обе метильные группы стоят у одного углеродного атома, входящего в кольцо (гемм-диметилциклогексан), не способен к реакции дегидрогенизации [21]:



Неспособными к дегидрогенизации оказываются также и некоторые более сложные углеводороды [33; 34; 48], содержащие в своем составе шестичленный гидроароматический цикл:



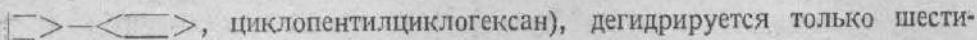
Метиленидиометилен-  
циклогексан [33]

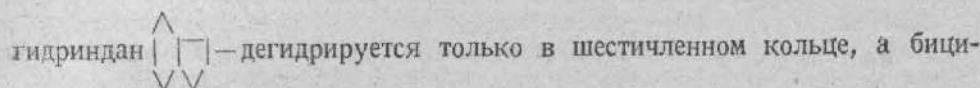
Изоборнилан [34]

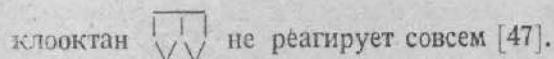
Спироцикло декан [48]

т. е. такие, которые содержат либо «внутренний мостик», разделяющий шестичленный цикл на два, либо четвертичный атом углерода (как у спироцикланов).

У соединения с конденсированными ядрами и у бициклических углеводородов в основном повторяются те же соотношения при дегидрогенизационном катализе, как и в ряду циклогексана. Так, тетралин и декалин дают при дегидрогенизации нафталин [22; 44]; у углеводородов, содержащих одновременно пяти- и шестичленный цикл (например

—>, циклопентилциклогексан), дегидрируется только шестичленный цикл, как и остальных углеводородов аналогичного строения [41; 43]. Углеводород с конденсированными пяти- и шестичленными кольцами —

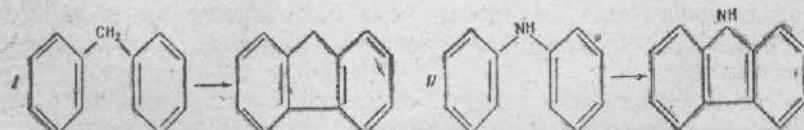
гидриндан —дегидрируется только в шестичленном кольце, а бици-

клооктан  не реагирует совсем [47].

Подробное изучение реакции дегидрогенизации углеводородов, проведение Н. Д. Зелинским и его школой, позволило разработать важный и надежный метод исследования нефтей и подойти к решению практической задачи — обогащению нефтяных фракций ароматическими углеводородами путем дегидрогенизации гексагидроароматики, которой богаты многие нефти СССР. Уже в 1912 г. Зелинскому удалось разделить методом дегидрогенизационного катализа на платине изомерные углеводороды (до того времени не разделенные) —циклогексан  и метилицикlopентан  —CH<sub>3</sub>, а также провести дегидрогенизацию (ароматизацию) бакинской нефти [20]. Этим же методом Зелинский и Юрьев [50] исследовали ряд бензинов и нефтей различных месторождений СССР. Воспользовавшись методом Зелинского, Каффер [128], изучавший состав первичной смолы углей, установил в ней наличие декалина. Можно было бы привести еще многочисленные примеры практического применения описываемого метода, однако и уже приведенных достаточно для характеристики значения метода кATALитической дегидрогенизации.

Наряду с изучением отношения углеводородов различного строения к дегидрогенизации изучалась и кинетика этого процесса [38; 5; 26]. В то же время удалось установить и ошибочность точки зрения Бильштеттера на платину: Зелинский показал, что роль кислорода заключается в выжигании углистой пленки с поверхности катализатора [24].

Помимо описанного типа дегидрогенизации, Зелинский с сотрудниками установил еще один тип дегидрогенизации, состоящий в отщеплении водородных атомов от двух соседних ароматических циклов. Эта реакция протекает над платинированным углем при 300°: дифенилметан превращается в флуорен [1], а дифениламин — в карбазол II:



#### 4. Дегидрогенизация гетероциклических соединений

В развитие работ в области дегидрогенизационного катализа было исследовано отношение к нему гетероциклических соединений. Зелинский и Борисов установили, что дегидрогенизация пиперидина с платинированным или палладированным азбестом происходит легко при  $250^{\circ}$ , гладко давая пирдин [28]. Пиперазин  $\text{HN} \rightleftharpoons \text{NH}$ , по наблюдениям Баландина [6], превращается в пиразин  $\text{N} \rightleftharpoons \text{N}$  с частичным разложением.

Зелинский и Юрьев [49; 51] продегидрировали на платине ряд азотсодержащих пятичленных гетероциклов и этим доказали их особенность в отличие от других гетероциклов и пятичленных углеводородов. Кроме того, во всех этих работах была показана обратимость процесса — возможность обратного гидрирования продуктов реакции в исходные вещества с тем же катализатором, но при более низкой температуре.

Эти исследования открывают интересные практические перспективы в области препаративной и синтетической химии и в то же время дают метод исследования многочисленных гетероциклических систем.

Заканчивая рассмотрение реакций дегидрогенизации, отметим, что для дегидрогенизации углеводородов, помимо платины и палладия, широко применяется также никель.

### VIII. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В отличие от реакций дегидрогенизации, проводимых в паровой фазе, реакции гидрогенизации и восстановления можно вести как в жидкой, так и в паровой фазе. Таким образом, основные методы гидрирования можно свести к четырем типам:

- 1) гидрирование в паровой фазе;
- 2) гидрирование в жидкой фазе с коллоидным катализатором (метод Паала, метод Скита);
- 3) гидрирование с помощью окиси платины, восстанавливаемой в процессе реакции (метод Адамса);
- 4) гидрирование в жидкой фазе с коллоидным катализатором (метод Вильштеттера).

Выше мы уже рассматривали вопрос о специфических методах приготовления катализаторов по Паалю, Скита, Адамсу и о катализаторах, пригодных для парофазного и жидкофазного гидрирования. Здесь же следует вкратце охарактеризовать перечисленные методы.

До работ Н. Д. Зелинского считалось, что платина и особенно палладий мало пригодны для ряда реакций гидрирования в паровой фазе. Зелинскому на примерах, описываемых ниже, удалось опровергнуть эту точку зрения и получить превосходные результаты с платиной и палладием при парофазном катализе. Методика работы, применяемая при этом, не требует пояснений; важнейшим фактором при парофазном гидрировании является температура, которую следует поддерживать на таком уровне, чтобы обратная реакция — дегидрогенизация — или не шла совсем, или шла в самой незначительной степени. Поэтому при парофазном гидрировании работают при температурах не выше  $140-150^{\circ}$ .

Жидкофазное гидрирование впервые было проведено в 1902 г. Норманом [255]. Вскоре появились различные более эффективные модификации этого метода.

При гидрировании по методу Паала или Скита вещество растворяют в подходящем растворителе (как видно будет из дальнейшего изложения, растворитель играет существенную роль, определяя в некоторых случаях

направление течения процесса) и обрабатывают раствор водородом в присутствии коллоидной платины, получаемой тем или иным способом, соответствующим применяемому методу. Основные признаки различия между гидрированием по Паалью и Скита таковы: Пааль применяет платиновую или палладиевую соль в твердом виде и вводит щелочь или карбонат для нейтрализации кислоты, выделяющейся из солей платины или палладия. Скита пользуется растворами солей и не применяет нейтрализующие средства. Наоборот, в некоторых случаях Скита добавляет соляную кислоту в систему; гидрогенизация ведется под давлением в несколько атмосфер. В обоих случаях металл вводится в смесь в количестве 0,5—1%, а в случае палладия — еще меньше; реакции проводятся при температуре, не превышающей 100°.

Гидрирование по Вильштеттеру отличается тем, что проводится в присутствии готовой платиновой или палладиевой черни, вводимой в смесь гидрируемого вещества с растворителем. При гидрировании по Адамсу металл в виде черни получается из специально приготовляемой окиси платины в самой реакционной системе.

При гидрировании в жидкой фазе, т. е. в гетерогенной системе жидкость — твердое вещество, большое значение имеет перемешивание. Поэтому реакции ведутся или в автоклавах с мешалками, или в сосудах, устанавливаемых на штотель-аппаратах. Ниже мы излагаем основные данные, полученные при гидрировании соединений, принадлежащих к различным классам.

### 1. Гидрирование олефинов и полиолефинов

Гидрогенизация олефинов, диолефинов и вообще соединений, содержащих алифатические двойные связи, протекает легко и может быть проведена с платиной и палладием в жидкой или в паровой фазе. Уже в 1874 г. Вильде [239] установил, что гидрирование этилена протекает даже на холода при контакте его смеси с водородом, с платиновой чернью. Однако реакция сопровождается выделением углистой пленки и падением активности катализатора. Сабатье и Сендерен [198] рекомендуют в случае падения активности платины при гидрировании этилена или пропилена нагреть катализатор до 120—180°.

Пааль и Гартманн [176] гидрировали этилен с коллоидальными платиной и палладием. Последний действует эффективнее, хотя и с платиной гидрирование протекает легко. По методу Вильштеттера гидрирование олефинов также осуществляется легко, особенно если его проводить под давлением. При этом олефиновые углеводороды превращаются в парафиновые.

Пааль [170] при гидрировании соединений с несколькими двойными связями обратил внимание на то, что в присутствии коллоидального палладия соседние двойные связи гидрируются одновременно; если они разделены больше, чем одним углеродным атомом, то их можно гидрировать раздельно.

Лебедев с сотрудниками [54] сделал чрезвычайно важные наблюдения при гидрировании смесей одно-, двух-, трех- и четырех замещенных производных этилена. Оказалось, что процесс на платине и палладии протекает селективно. Скорости гидрирования при этом зависят от строения олефинов и от температуры. В настоящее время имеется уже обширная литература по селективному гидрированию, изложение которой выходит за пределы этой статьи. Отметим только, что наблюдения Лебедева и открытые им закономерности подтвердились и в случае гидрирования олефинов в присутствии окиси платины [133].

Штаудингер [219] гидрировал каучук в присутствии платиновой черни при высокой температуре и высоком давлении. При этом образовался гидрокаучук эмпирического состава  $C_5H_{10}$ .

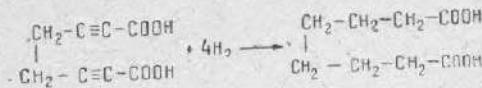
## 2. Гидрирование ацетилена и его производных

Вильде [239] установил, что гидрирование ацетилена на холода в присутствии платиновой черни идет последовательно, т. е. что сначала образуется этилен, гидрирующийся дальше в этан. Присоединение водорода к тройной связи происходит с коллоидальными платиной и палладием [177], давая в первой стадии до 80% этилена [178; 179]. Аналогично ведут себя и другие соединения с тройной связью [178].

Сабатье и Сендерен [198] нашли, что при  $180^\circ$  реакция гидрирования ацетилена с платиновой чернью осложняется образованием жидких углеводородов. Увеличение концентрации  $\text{H}_2$  ведет к преобладанию этана, а концентрации ацетилена — к преобладанию этилена в продуктах реакции.

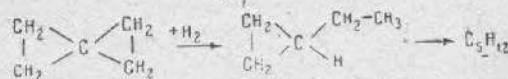
Гидрирование ацетилена и его производных возможно и на платиновых катализаторах на носителях [3].

Гидрирование производных ацетиленовых углеводородов можно иллюстрировать на примере октадииновой кислоты [143], которая в спирто-эфирном растворе превращается при гидрировании по Вильштеттеру в пробковую кислоту:



### 3. Гидрогенизация циклических углеводородов

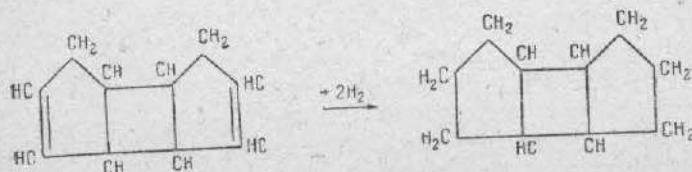
Первые же исследования устойчивости циклов при гидрогенизационном катализе показали, что наиболее устойчивы пяти- и шестичленные, а наименее устойчив трехчленный цикл, претерпевающий при гидрогенизации над платиной расширение с образованием алифатического углеводорода [16]. Так, спироциклен, углеводород, содержащий два трехчленных цикла, гидрируется над платиной сначала в этилтриметилен, а затем в пентан [18]:



Пятичленный цикл расщепляется над платиной только при  $300^\circ$  и выше [33].

Ненасыщенные циклические углеводороды легко гидрируются в насыщенные формы. Например, циклооктатетраен над губчатой платиной переходит в циклооктан [247]. При гидрировании над платиновой чернью были определены скорости присоединения водорода в отдельных стадиях: оказалось, что первые три молекулы  $H_2$  присоединяются с одинаковой скоростью, а четвертая — в 2,5 раза медленнее.

Димер циклопентана гидрируется в паровой фазе над платиной в три-циклогекан [37]:



Реакции гидрирования изучались и в ряду терпенов. Так, каран, циклофенхен, трициклен хорошо гидрируются в паровой фазе при 160°, причем у этих полициклических терпенов, содержащих трехчленный цикл, происходит размыкание последнего [32]. Аналогично ведет себя и туйан [34].

Пинен и камfen превращаются, при гидрировании по Вильштеттеру, в жидкой фазе в соответствующие дигидропроизводные, быстро поглощая H<sub>2</sub> в присутствии 3% платиновой черни [227; 212]. Лимонен в эфирном растворе гидрируется последовательно, превращаясь в карвоментен, а затем в ментен.

Как указывает Баллах [234], различные производные терпенов в условиях гидрогенизации под давлением (по Скита) с коллоидальным палладием образуют соответствующие насыщенные формы.

#### 4. Гидрогенизация ароматических углеводородов

Лунге и Аминов [149] нашли, что бензол над платиновой чернью гидрируется на холodu, давая циклогексан, а над губчатым палладием образует циклогексен. Однако продукты реакции ими выделены не были, что вызывает сомнения в некоторых полученных ими результатах.

Позднее Сабатье и Сендерен [201] констатировали быстрое падение активности платиновой черни при этой реакции и непригодность для нее губчатой платины. К аналогичному выводу по отношению способности гидрирования ароматического ядра у палладия пришел Виланд с сотрудниками [238]. Однако Зелинский [i7] опроверг эти утверждения, экспериментально доказав полную пригодность для парофазного гидрирования обоих металлов: им были прогидрированы в соответствующие производные циклогексана бензол, толуол, ксиолы и этилбензол. В жидкой фазе гидрирование бензола и толуола провели Скита и Мейер [244]. Позднее при гидрировании в жидкой фазе всех изомерных ксиолов Скита и Шнек [216] обнаружили в продуктах реакции, проводившейся в уксусной кислоте и нейтральном растворе цис- и трансформы гексагидроксилиолов. Вильштеттер и Хатт [241] отметили существенное значение при гидрировании ароматики над платиной степени чистоты исходных продуктов. Хальзе [114] констатировал, что гомологи бензола гидрируются легче, чем сам бензол, и что гидрирование протекает легче по мере увеличения молекулярного веса гомологов бензола.

Нафталин (а также тетралин) легко гидрируется в паровой фазе над платиной, образуя декалин [22]. Такие же результаты получаются при гидрировании по Скита [206].

Фенантрен гидрируется над губчатым палладием при 150—160° в смесь тетра- и октогидрофенантрена [87], а в присутствии платиновой черни в жидкой фазе (растворитель — циклогексан) не гидрируется [88]. Здесь ясно видна роль растворителя при жидкостном гидрировании, так как фенантрен в эфирном растворе гидрируется над платиной по Вильштеттеру в дигидрофенантрен [203].

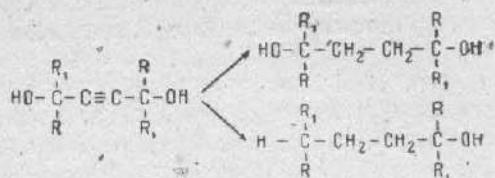
Зелинский и Борисов [29] гидрировали инден в гидриндан над палладированным азбестом.

Производные ароматических углеводородов с непредельными радикалами в боковых цепях могут быть восстановлены в бензольные углеводороды с насыщенной боковой цепью. Так, например, стирол

$\text{CH}=\text{CH}_2$  гидрируется над коллоидальным палладием в этилбензол [78], а фенилацетилен в уксусной кислоте сначала образует стирол, а затем этилбензол [132].

## 5. Гидрогенизация соединений, содержащих гидроксильную группу

Соединения, содержащие оксиметиленовую группу  $>\text{C}(\text{HO})\text{H}$ , в присутствии коллоидального палладия превращаются в метилпроизводные [139]. У гликолов ацетиленового ряда наряду с восстановлением тройной связи происходит частичное восстановление гидроксильных групп и образование одноатомных предельных спиртов [12; 13]:



Спирт сложного строения — фитол  $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$  — дает при гидрировании дигидрофитол  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{OH}$ ; олеиновый спирт, также в условиях гидрирования по Вильштеттеру, образует октадециловый спирт [245].

Соединения с фенольной функцией также могут подвергаться гидрированию. Изозвегенол и эвгенол восстанавливаются по Вильштеттеру в пропилгваякол [231].

Аминофенолы восстанавливаются над окисью платины, по Адамсу, в циклические аминоспирты. Реакция проводится при комнатной температуре с хлорогидратами аминофенолов [116]. Строение молекул гидрируемого вещества имеет при этом существенное значение, что видно из того, что *o*-аминофенол не гидрировался совсем, *n*-аминофенол вызывал быстрое падение активности катализатора, а *m*-аминофенол легко превращался в циклогексиламин с примесью дициклогексиламина.

## 6. Гидрогенизация альдегидов и кетонов

При исследовании возможности парофазного гидрирования альдегидов и кетонов (а также дегидрогенизации спиртов) Сабатье и Сендерен [202] нашли, что ни платина, ни палладий не пригодны для гидрирования альдегидов, так как эти металлы вызывают их разложение (см. выше — дегидрогенизация спиртов). Поэтому альдегиды обычно гидрируют в жидкой фазе.

Метод Вильштеттера позволяет гидрировать ароматические альдегиды почти количественно: бензальдегид, метилсалциловый, бензоилсалциловый, анисовый и коричный альдегиды и ванилин переходят в соответствующие им спирты [229]. Однако кетон — ацетофенон при этом методе восстанавливается непосредственно в углеводород — этилциклогексан, т. е. одновременно происходит и восстановление карбонильной группы и гидрирование ароматического ядра.

Скита и Майер [214] превратили гептиловый альдегид в гептиловый спирт в присутствии коллоидальной платины, полученной по методу прививки. В присутствии коллоидального палладия бензальдегид, по методу Скита, частично восстанавливается в бензиловый спирт [215]. По Скита, можно вести восстановление и дальше, получая из альдегидов и кетонов углеводороды: так, фенилуксусный альдегид можно превратить в этилбензол, бензальдегид — в толуол, бензофенон — в дициклогексилметан [207]. Коричный альдегид гидрируется по этому методу на холода с образованием фенилпропилового альдегида, а в уксуснокислом растворе — в фенилпропиловый спирт [208]; таким образом, мы еще раз видим, что среда оказывает влияние на направление реакции.

Особенно легко проводится восстановление альдегидов и кетонов в спирты в эфирных растворах по методу Вильштеттера [106]: таким об-

разом реагируют, например, кротоновый альдегид, дающий смесь бутилового спирта с масляным альдегидом; ацетон, диэтил и дипропил-кетоны, превращающиеся в соответствующие спирты.

Имеется ряд исследований по гидрированию цитраля [228; 7], образующего смесь 2,6-диметилоктана с 2,6-диметилоктанолом — 8.

Как уже ясно из вышеупомянутых примеров, ненасыщенные альдегиды и кетоны в первой стадии гидрирования превращаются в насыщенные. Эти примеры можно дополнить еще следующими данными: изопропиленцикlopентанон гидрируется с коллоидальным палладием в изопропилцикlopентанон [233]; пиперональ- и дипиперональ-кетоны также переходят в насыщенные кетоны [231].

Весьма своеобразный и интересный метод восстановления ароматических кетонов разработал Зелинский с сотрудниками: реакция ведется при обычной температуре в спиртовом растворе, причем катализатором служит платинированный (10%) уголь, активируемый добавкой хлористого палладия. В этом случае катализатор действует резко избирательно, восстанавливая карбонильную группу в спиртовую или алкильную и не затрагивая ароматическое ядро. Восстановление идет только у кетонов, содержащих одну фенильную группу рядом с карбонильной.

Как указывает Скита [210], гидропроизводные легко дают также и многоядерные хиноны: антрахинон, метилантрахинон, фенантрен- и аценафтен-хиноны.

## 7. Гидрогенизация кислот и их производных

Методы гидрирования в жидкой фазе начали разрабатывать именно на этих объектах — ненасыщенных кислотах. Наряду с патентами [255] были опубликованы и исследования в области жидкофазного гидрирования. Фокин [68] гидрировал олеиновую кислоту, растворенную в эфире в присутствии платиновой черни при обычной температуре. В дальнейшем этот метод был подробнее разработан Вильштеттером. Наряду с самой олеиновой кислотой по этому методу легко гидрируется также и ее этиловый эфир [100]. Низшие непредельные кислоты восстанавливаются в соответствующие предельные кислоты в присутствии коллоидальной платины или палладия: это показано на примерах кротоновой, изокротоновой [77] и октадииновой, содержащей две тройные связи [143], кислот. Возможно также и парофазное гидрирование ненасыщенных кислот [3].

Селективность действия платины и палладия ясно проявляется при гидрировании ненасыщенных кислот, содержащих фенильный радикал. Так, по методу Паала, коричная кислота гидрируется с палладием в фенилпропионовую [174], т. е. ароматическое ядро гидрированием не затрагивается. Коричная кислота  $C_6H_5CH=CHCOOH$  гидрируется в фенилпропионовую кислоту [180], причем выходы не велики. Для дальнейшего гидрирования коричную кислоту нужно выделять из смеси.

Методы Вильштеттера и Скита позволяют гидрировать ароматическое ядро кислот, причем промежуточные стадии не обнаруживаются: бензойная [209; 214; 245], фенилуксусная и толуиловые [209] кислоты дают соответствующие гексагидропроизводные кислоты в присутствии платиновых катализаторов. Аналогично ведут себя такие окси- и амино-производные ароматических кислот: *n*-аминобензойная кислота в уксусном кислом растворе превращается в *n*-аминоциклогексанкарбоновую кислоту; такого же характера превращение претерпевают оксибензойные кислоты [124] и некоторые галоидозамещенные кислоты [195]. Фталевый ангидрид гидрируется в присутствии периодически окисляемой платиновой черни, как и фталимид, образующий гексагидрофталимид; происходит гидрирование бензольного ядра [243].

Парофазное восстановление хлорангидрида над палладиевым катализатором при 150—220° было проведено Зайцевым [11], получившим при этом бензальдегид.

Интересный случай восстановления по методу Вильштеттера с палладиевой чернью при 70° под давлением или без давления описан Бредигом и Гартером [85]. Бикарбонат или смесь  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  превращаются в формиат или муравьиную кислоту соответственно:  $\text{KHCO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCOOK}$ . К сожалению, в этой реакции выходы не велики (для  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  при 110 атм около 1%), иначе она представляла бы собой хороший метод химического использования углекислоты.

## 8. Восстановление нитросоединений и некоторых других азотсодержащих соединений

В первую очередь следует здесь напомнить реакцию, проведенную Зайцевым [11], ставшую классической и сыгравшую огромную роль в развитии органической химии и в особенности химии красок. Зайцев провел парофазное восстановление нитробензола в анилин с палладиевым катализатором. Сабатье и Сендерен [200] нашли, что восстановление нитробензола в анилин идет в присутствии всех видов тонкораздробленной платины и сопровождается образованием гидразобензола. Для реакции требуется избыток  $\text{H}_2$ ; активность катализаторов низкая (ср. выше данные об отравлении). В жидкой фазе эту реакцию осуществляли также с палладием Пааль и Амбергер [172] и Фокин [69]. Ароматические нитро- и нитрозо-соединения легко восстанавливаются в присутствии платиновой черни в эфирном или ацетоновом растворе, образуя амины; исключение представляют нитрозотерпены, восстанавливающиеся в производные гидроксиламина [112]. При восстановлении ненасыщенных нитросоединений сначала гидрируется непредельная связь, а затем уже идет восстановление нитрогруппы [138].

При гидрировании нитробензола по Скита, повидимому, происходит промежуточное образование фенилгидроксиламина.

Нитропроизводные кислот восстанавливаются в присутствии палладия в аминопроизводные: нитрофенилуксусная кислота переходит в аминофенилуксусную [221].

Алифатические нитросоединения и нитроспирты гидрируются в производные гидроксиламина в присутствии палладия с хорошими (69—98%) выходами: производилось восстановление нитрометана, нитроэтанола и нитропропанола в водной среде и нитробутанола и пентанола в спиртовой среде, в обоих случаях в присутствии щавелевой кислоты [151].

Из азотсодержащих соединений других типов в первую очередь следует остановиться на азобензоле. Он дает с коллоидальным палладием последовательно гидразобензол, а затем анилин [234]. В свою очередь анилин гидрируется с платиновой чернью по Вильштеттеру в циклогексиламин [241].

В амины восстанавливаются, кроме нитросоединений и промежуточных продуктов их восстановления, также и оксимы альдегидов; кетоксимы, за исключением бензофенонооксима, не восстанавливаются [8].

## 9. Гидрирование и восстановление галоидных соединений

Гидрирование ароматических галоидопроизводных над платиной или палладием затруднено легкостью отщепления галоидоводорода при катализе. Однако Вильштеттер и Хатт [241] считают, что перед дегалоидированием над платиной происходит восстановление хлортолуола в метилхлорциклогексан.

Такие соединения, как бромстирол, сначала гидрируются с образованием насыщенной боковой цепи, а затем дегалоидируются, отщепляя галоидоводород.

Циклические иодистые и бромистые производные с хорошими выходами превращаются в соответствующие им углеводороды при восстановлении цинк-пallадием в кислом растворе по Зелинскому [14].

## 10. Гидрогенизация гетероциклических соединений

Вильштеттер и Хатт [241] описали гидрирование пиррола в пирролидин над платиновой чернью в жидкой фазе. Эта же реакция впервые была осуществлена как парофазная Зелинским и Юрьевым [51], показавшими, что и гомологи пиррола (метилпиррол) образуют гомологи пирролидина [49].

Фурфурол и фуриловый спирт гидрируются по методу Паала с платиной или палладием, осажденным на животном угле в тетрагидрофуриловый спирт [235]. Сам фуран, его гомологи и некоторые производные гидрируются в жидкой или паровой фазе, давая гидропроизводные [65; 66]—например кумарон (бензофуран) дает октагидрокумарон [66].

Зелинский и Борисов [28] показали, что пиридин легко гидрируется в паровой фазе над платиной или палладием на азбесте при 150°, давая чистый пиперидин. Этот метод имеет несомненные преимущества перед гидрированием пиридина и его гомологов в жидкой фазе [211], так как дает возможность вести процесс непрерывно и с большим количеством веществ. Хинолин легко гидрируется под давлением в тетрагидрохинолин, при 250° образуется также декагидрохинолин [89; 214]. При образовании тетрагидрохинолина водород вступает в пиридиновое кольцо.

Индол, растворенный в ледяной уксусной кислоте, гидрируется над платиновой чернью, по Вильштеттеру, в октагидроиндол с примесью дигидроиндола [243]:

## 11. Некоторые другие реакции гидрирования

Опыты по гидрированию угля с платиновым катализатором показали [190], что процесс идет при 1200°, хотя и с очень маленькими выходами.

Несмотря на то, что платина является очень хорошим гидрирующим катализатором, CO и CO<sub>2</sub> не гидрируются в метан над различными видами платины до 450°.

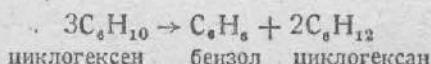
Хотя синильная кислота и является ядом для платиновых катализаторов, сама она все же гидрируется над платиной в метиламин, хотя активность катализатора и падает быстро [95].

Алкалоиды способны гидрироваться над платиной в жидкой фазе, как показывает ряд патентов [256]. Например, хининсульфат превращается в дигидрохининсульфат, кодеин и морфин также образуют дигидропроизводные.

Вильштеттеру и Мейеру [246] удалось получить дигидрохолестерин из холестерина.

## IX. НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ

Необратимым катализом названо перераспределение водородных атомов между несколькими молекулами неполностью гидрированных шестичленных циклов; эта реакция, открытая Зелинским [15], выражается в простейшем случае уравнением:



Реакция протекает уже при обычновенной температуре [39] в присутствии платины и палладия. Необратимость процесса, которому подвержены и гомологи циклогексена и циклогексадиена, выражается в том, что эти углеводороды не могут быть получены какой-либо простой реакцией из продуктов необратимого превращения. Метиленциклогексан, содержащий двойную связь в боковой цепи, также подвержен необратимому катализу, хотя здесь и следует допустить предварительно изомеризацию в метилициклогексен [23].

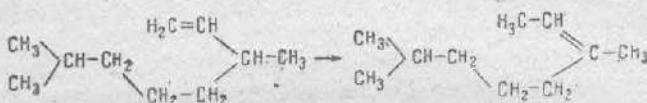
Зелинский и Левина провели необратимый катализ нопинена, а Левина очень детально разработала область реакций необратимого катализа, изучив разнообразные углеводороды [35].

Необратимому катализу подвержены не только углеводороды — например метиловый эфир тетрагидротерефталевой кислоты превращается в условиях необратимого катализа в эфиры терефталевой и цис-гексагидротерефталевой кислот [31].

Следует подчеркнуть, что необратимый катализ осуществлен пока только с платиновыми и палладиевыми катализаторами.

## X. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛИЗАЦИЯ НАД ПЛАТИНОВЫМИ И ПАЛЛАДИЕВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Зелинский и Левина [36] осуществили изомеризацию 2,6-диметилоктена, заключающуюся в перемещении двойной связи, действием палладия при 200° в атмосфере CO<sub>2</sub>:



Таким образом, палладий способен вызвать реакцию изомеризации.

Значительно раньше Зелинский обнаружил изомеризацию спироциклоана над платиной в этилтриметилен (см. выше устойчивость циклов при дегидрогенизации) [18]; циклопропан также изомеризуется над платиной при 300° с расщеплением цикла, давая пропилен [52].

Цис-трансизомеризацию над платиной можно иллюстрировать на примере перехода малеиновой кислоты в фумаровую [146].

Выше мы уже рассмотрели примеры дегидрогенизации с образованием новых циклов [30; 42; 46], которые, несомненно, должны умножиться при более подробном изучении такого важного процесса, как циклизация.

## XI. РАЗНООБРАЗНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Платиновые катализаторы играют большую роль в производстве синильной кислоты совместным окислением аммиака и метана. Только недавно попытки замены платины для этой цели другими катализаторами дали обнадеживающие результаты.

Интересные практические перспективы открывает реакция обессеривания нефтяных пигментов с помощью катализа над платиной [25]: при 300° тиофен отщепляет серу в виде сероводорода, причем сам катализатор, отравляясь для других реакций, для этой реакции не отравляется.

Палладий, осажденный на силикагеле, способствует декарбонизации окиси углерода: 2 CO → CO<sub>2</sub> + C [101]. Эта реакция также может найти известное практическое применение.

Далее можно упомянуть подробно изученную реакцию катализа гремучего газа [56]: платина и палладий могут служить хорошими активаторами огнеупоров, например в процессах поверхностного сожжения, постепенно внедряющегося в технику и технологию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

XVIII съезд ВКП(б) поставил перед химической промышленностью среди других задач задачу интенсифицировать и механизировать химические производства. Эта грандиозная задача может и должна решаться одновременно несколькими путями — усовершенствованием химической аппаратуры, автоматизацией контроля производства и т. п., но едва ли какой-либо путь может дать больший эффект, чем усовершенствование технологического и химического процессов.

Каталитическим методам производства, несомненно, суждено сыграть большую роль в разрешении поставленной перед химической промышленностью задачи. Действительно, большая часть каталитических реакций, интересных с промышленной точки зрения, может быть осуществлена в виде непрерывного процесса. Аппаратура для каталитических промышленных реакций компактна, часто требует значительно меньших затрат, чем при некаталитических методах производства, и, кроме того, открывает большие возможности в смысле автоматизации производства. Естественно, что все эти факторы обусловливают и интенсификацию производства.

В настоящем обзоре, охватывающем отнюдь не всю чрезвычайно обширную литературу по применению платины и палладия в катализе, мы стремились охарактеризовать наиболее важные направления применения этих металлов в качестве катализаторов. Резюмируя этот обширный материал, мы можем констатировать, что он касается очень широкого круга вопросов основной и органической химической промышленности. Многие из описанных реакций представляют интерес для основной химической промышленности, для нефтяной, красочной, химико-фармацевтической, парфюмерной и других отраслей промышленности.

Стремление замены платиновых и палладиевых катализаторов катализаторами, не принадлежащими к платиновой группе металлов, объясняется не тем, что платина и палладий недостаточно хороши в качестве катализаторов, а тем, что они дороги и сравнительно малодоступны. Тем не менее они до сих пор выдерживают конкуренцию с более дешевыми катализаторами, являющимися заменителями платины и палладия. И обычно лучшие виды таких заменителей характеризуют как не уступающие по активности платиновым (или палладиевым).

Многие из описанных реакций не осуществлены еще в промышленности. Но история химии показывает, что бурное развитие химической промышленности и технологии захватывает в свое русло все новые и новые виды производств. Это развитие с особой интенсивностью продолжается и в наше время.

Поэтому можно с уверенностью сказать, что платина и палладий найдут себе широкое применение в отраслях химической промышленности, основанных на каталитических методах производства, если только эти металлы станут более доступными.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Аверкиев, ЖРФХО, 34, 828, 1902; Z. physikal. Chem., 35, 333, 1903.
2. Агадуров и Бродович, Укр. хим. журн., 4, 123, 1929.
3. Алексеевский и Макаров, Журн. прикл. химии, 3, 857, 1930.
4. Алексеевский, Музакина и Макаров, там же, 863.
5. Баландин, Катализ, Тр. III физ.-хим. конференции, 1930, стр. 193.

6. Баландин, Z. physikal. Chem., B. 2, 313, 1929.
7. Бах, Arch. science Géneve (4) 2, 188, 1896.
8. Гулевич, Ber., 57, 1645, 1924.
9. Данков и Кочетков, ДАН, 359, 1934.
10. Жуков, Глаголева и Струкова, ЖОХ, 4, 9, 1934.
11. Зайцев, J. pr. Chem., 6, 128, 1872.
12. Залькинд, ЖРФХО, 45, 1875.
13. Залькинд и Маркарьян, ЖРФХО, 47, 688, 1915; 48, 538, 1916.
14. Зелинский, ЖРФХО, 30, 340 (1898); Ber., 31, 3203 (1898).
15. Зелинский, Ber., 31, 3208, 1898.
16. Зелинский, Ber., 40, 4734, 1907.
17. Зелинский, Ber., 44, 274, 1911.
18. Зелинский, Ber., 44, 275, 1911.
19. Зелинский, Ber., 44, 3122, 1911.
20. Зелинский (совместно с Герценштейн), Ber., 45, 3678, 1912.
21. Зелинский (совместно с Дельцовой), Ber., 56, 1716, 1923.
22. Зелинский, Ber., 56, 1723, 1923.
23. Зелинский, Ber., 57, 2056, 1924.
24. Зелинский, Ber., 59, 156, 1926.
25. Зелинский, Ароматизация и обессеривание катализом нефтяных и сланцевых углеводородов. Материалы к Всесоюзной конференции по химизации народного хозяйства СССР во 2-м пятилетии, Л., стр. 1—14, 1933.
26. Зелинский и Баландин, Z. physikal. Chem., 126, 255, 1927.
27. Зелинский и Борисов, Ber., 56, 396, 1923.
28. Зелинский и Борисов, Ber., 57, 150, 1924.
29. Зелинский и Борисов, Ber., 57, 2060, 1924.
30. Зелинский и Гавердовская, Ber., 61, 1049, 1928.
31. Зелинский и Глинка, Ber., 44, 2305, 1911.
32. Зелинский и Казанский, Ber., 60, 1096, 1927.
33. Зелинский, Казанский и Платэ, Ber., 66, 1415, 1933.
34. Зелинский и Левина, Ann. Chem., 476, 60, 1929.
35. Зелинский и Левина, Ber., 62, 339, 1929; Левина, Исследования в области синтеза и контактных превращений этиленовых и ацетиленовых углеводородов (Диссертация), М., 1940.
36. Зелинский и Левина, Ber., 62, 1861, 1929.
37. Зелинский и Левина, Ber., 66, 477, 1933.
38. Зелинский и Павлов, Ber., 56, 1250, 1923; 57, 669, 1066, 1924.
39. Зелинский и Павлов, Ber., 66, 1420, 1933.
40. Зелинский, Паккendorф и Ледер-Паккendorф, Ber., 66, 872, 1933.
41. Зелинский и Тиц, Ber., 64, 183, 1931.
42. Зелинский, Тиц и Гавердовская, Ber., 59, 2590, 1926.
43. Зелинский, Тиц и Фатеев, Ber., 59, 2580, 1926.
44. Зелинский и Турова-Поляк, Ber., 58, 1298, 1925.
45. Зелинский и Уклонская, Ber., 45, 367, 1912.
46. Зелинский и Фрейман, Ber., 63, 1485, 1930.
47. Зелинский и Фрейман, ЖРФХО, 62, 1523, 1930.
48. Зелинский и Шуйкин, Ber., 62, 2180, 1929.
49. Зелинский и Юрьев, Ber., 62, 2589, 1929.
50. Зелинский и Юрьев, Известия АН СССР, 1930, 851.
51. Зелинский и Юрьев, Ber., 64, 101, 1931.
52. Ипатьев и Гуп, Ber., 36, 2014, 1903.
53. Кармандар и Дацюк, Укр. хим. журн., 8, 36, 1933.
54. Лебедев, Коблянский и Якубчик, ЖРФХО, 56, 265, 1924.
55. Медведев, Изв. физ.-хим. ин-та им. Карпова, 4, 117, 1925.
56. Митташи Тейс, От Девии и Деберейнера до Дикона, ОНТИ, 1934.
57. Несмелов, Z. anal. chem., 48, 254, 1909.

58. Орлов, Формальдегид; см. также ЖРФХО, **39**, 855, 1023, 1414, 1907.  
 59. Орлов, ЖРФХО, **40**, 769, 1908.  
 60. Орлов, Z. physikal. Chem., **69**, 499, 1909; ЖРФХО, **44**, 1596, 1908.  
 61. Паккендорф и Ледер-Паккендорф, Ber., **67**, 1388, 1934.  
 62. Рубинштейн, Acta Phys.-Chim. URSS, **7**, 101, 1937.  
 63. Рубинштейн, Усп. химии, **7**, 1144, 1938.  
 64. Рубинштейн, ДАН, **23**, 57, 1939.  
 65. Шуйкин, Дмитриев и Добрынина, ЖОХ, **10**, 967, 1940.  
 66. Шуйкин и Чиликина, ЖОХ, **6**, 279, 1936; см. также Шуйкин с со-  
трудн., ЖОХ, **7**, 150, 1937; **8**, 669, 674, 1938.  
 67. Фокин, ЖРФХО, **38**, 419, 1906.  
 68. Фокин, ЖРФХО, **39**, 607, 1907.  
 69. Фокин, ЖРФХО, **40**, 276, 1908.  
 70. Фрумкин и Донде, Ber., **60**, 1816, 1927.  
 71. Adams a Garvey, J. Am. Chem. Soc., **48**, 477, 1925.  
 72. Веггу, J. Chem. Soc., **99**, 463, 1911.  
 73. Berzelius, Pogg. Ann., **36**, 308, 1835.  
 74. Boehm, герман. патент 104034, 104107; 1897.  
 75. Bodenstein u. Rohl, Z. Elektrochem., **11**, 373, 1905.  
 76. Bodländer u. Koppel, там же, **9**, 787, 1903.  
 77. Boeseken, Von der Weide, Mom. Rec., **35**, 260, 1915.  
 78. Borsche u. Heimburger, Ber., **48**, 452, 1915.  
 79. Borsche u. Wollmann, Ber., **44**, 3185, 1911.  
 80. Bottger, J. pr. Chem., (2), **2**, 137, 1870.  
 81. Bottger, Ber., **6**, 1396, 1873.  
 82. Brand u. Steiner, Ber., **55**, 875, 1922.  
 83. Bredig, Über anorganische Fermente, Leipzig, 1901.  
 84. Bredig u. Alolio, Z. physikal. Chém., **126**, 41, 1921.  
 85. Bredig u. Garter, Ber., **47**, 541, 1914.  
 86. Bredig u. Ikeda, Z. physikal. chem., **37**, 1, 1906; Bredig u. Müller  
u. Barneck, там же, **31**, 324, 1896.  
 87. Bretean, Etudes sur les méthodes d'hydrogenation, **22**, 24, 1911.  
 88. Bretean, Met. d'hydr. app. an phenantrène, Paris, 1911.  
 89. Brann, Ber., **55**, 3779, 1922; **56**, 1338, 1924; **57**, 383, 1924.  
 90. Campbell, Ind. Eng. Chem., **11**, 468, 1919.  
 91. Coquillion, C. R., **77**, 445, 1873.  
 92. Coquillion, C. R., **77**, 444; **80**, 1089, 1875.  
 93. Coquillion, C. R., **84**, 1503, 1877.  
 94. Davy, Phil. Trans., **107**, 77, 1817.  
 95. Debus, J. Chem. Soc., **16**, 299, 1863.  
 96. Diefenbacher u. Moldenhauer, германский патент 435588.  
 97. Döbereiner, Schweigu's. Journ., **66**, 298, 1832.  
 98. Дике, германский патент 91284, 1895.  
 99. Dulong u. Thenard, Ann. Chem. (2), **23**, 420, 1823.  
 100. Dupont, C. R., **156**, 1623, 1913.  
 101. Fester u. Brude, Brennst-Chem., **5**, 49, 1924.  
 102. Feulgen, Ber., **54**, 360, 1921.  
 103. Figuier, J. pharm. Chem., [4] **11**, 280, 1871.  
 104. Fischer, Pogg. Ann., **9**, 256, 1827; **10**, 607, 1827; **12**, 503, 1828.  
 105. Formenti, Levi, Büll. Chim. Farm., **40**, 689, 1901.  
 106. Fournier, Büll. Soc. Chim. [4], **7**, 23, 1910.  
 107. Fresenius u. Brinton, Z. anal. Chem., **50**, 21, 1911.  
 108. Grabowsky, Ber., **36**, 1215, 1220, 1903.  
 109. Graham, A. splb., **5**, 1.  
 110. Graham, Phil. Trans., **156**, 399, 1866.  
 111. Grillo a Schröder, J. Soc. Chem. Ing., **22**, 348, 1903; английский па-  
тент 25158.

112. Gusmano, Atti del R. Accad. del Lincei Roma, **28**, 87, 1917.  
 113. Gutbirr u. Hofmeier, J. pr. Chem., (2), **71**, 359, 1905.  
 114. Halse, J. pr. Chem., **92**, 40, 1915.  
 115. Hare, Amer. Journ. Science, I, **20**, 160, 1831.  
 116. Heckel a. Adams, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1712, 1924.  
 117. Heinrich, Ber., **36**, 609, 614, 1903.  
 118. Hempel, Ber., **12**, 1006, 1879.  
 119. Henry, Phil. Mag. **65**, 269, 1825.  
 120. Hevesy u. Somiya, Z. physikal. chem., **171**, 41, 1934.  
 121. Hofmann, Ann. Chem., **145**, 357, 1868; **176**, 129, 1875.  
 122. Hoitsema, Z. physikal. chem., **17**, 1, 1895.  
 123. Holmes, Ramsay a. Elder, Ind. Eng. Chem., **21**, 850, 1929.  
 124. Houben u. Pfau, Ber., **49**, 2294, 1916.  
 125. Jablczynsky, Z. physikal. chem., **64**, 749, 1908; cp. Magnus, Ann. Chim. phys., [4], **6**, 146, 1865.  
 126. Jamada, Phil. Mag., **45**, 241.  
 127. Jean et Trillat, Bull. [3] **7**, 228, 1892.  
 128. Kaffer, Ber., **57**, 1261, 1924.  
 129. Kalie C°, германский патент 157172, 1903.  
 130. Kaufmann a. Adams, J. An. Chem. Soc., **45**, 3029, 1922.  
 131. Kelberg, английский патент 131301, 131302, 131303; французский патент 505126  
и 22509.  
 132. Kelber u. Schwarz, Ber., **45**, 1966, 1912.  
 133. Kern, Shirner a. Adams, J. An. Chem. Soc., **47**, 1147.  
 134. Klaudy a. Efrem, германский патент 113705, 1889.  
 135. Knietsch, Ber., **34**, 4009, 1901.  
 136. Knietsch, Ber., **34**, 4069, 1901.  
 137. Knoevenagel u. Heckel, Ber., **36**, 2816, 1903.  
 138. Kohlen a. Drake, J. An. Chem. Soc., **44**, 1281, 1923; **45**, 214, 1924.  
 139. Kotz u. Schäffer, J. pr. Chem., **88**, 604, 1913.  
 140. Kühlmann, A. Chem., **29**, 280, 1839.  
 141. Kühlmann, C. R., **17**, 1107, 1838.  
 142. Landis, Chem. Met. Eng., **20**, 472, 1919; американский патент 1193799.  
 143. Lespian et Varon, C. R. **148**, 1335, 1909.  
 144. Levi et Haardt, Atti R. Accad. del Lincei Roma [6], **3**, 91, 215; Gazz. Chim. Stal, **56**, 424, 1926; см. также Clark, Applied Chim.  
 145. Loew, Ber., **23**, 289, 1890.  
 146. Loew et Aso, Bull. coll. Agric. Tokyo, **7**, 1906.  
 147. Lossen, Ber., **8**, 357, 1875.  
 148. Lummer F., Kuribaum, Ver. deutsch. phys. Ges., **14**, 66, 1895.  
 149. Lungé u. Aminoff, Z. anorg. Chem., **24**, 191, 1900.  
 150. Maxted, J. Chem. Soc., **119**, 225, 1921; **119**, 1280, 1921.  
 151. Mayer, Ber., **58**, 2430, 1925.  
 152. Mayert, германский патент 134928, 1901.  
 153. McKinney, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4408, 1932; **55**, 3626, 1933.  
 154. Merget, C. R., **76**, 1470, 1873.  
 155. Mertk, германский патент 342094.  
 156. Meyer u. Locher, Ber., **8**, 219, 1875.  
 157. Mond, Ramsay a. Shields, Proc. Roy. Soc., **62**, 290; Phil. Trans. A **180**,  
657, 1895; **190**, 129, 1897.  
 158. Morris a. Reyerson, J. phys. Chem., **31**, 1220, 1927.  
 159. Morris a. Reyerson, J. Am. Chem. Soc., **31**, 1224, 1332, 1927.  
 160. Müller, Pogg. Ann., **136**, 63, 1869.  
 161. Mylius u. Fromm, Ber., **27**, 634, 1894.  
 162. Neumann u. Streinzt, Monatsch., **12**, 642, 1891; **13**, 40, 1892.  
 163. Neumann, германский патент 188503, 1906.  
 164. Neumann u. Mauke, Z. Elektrochem., **35**, 571, 1929.

165. Neumann u. Rose, Z. angew. Chem., 33, 45, 1920.  
 166. Nord Ber., 52, 1705, 1912.  
 167. Oldenberg, германский патент 260233; см. также английский патент 3948; 1912.  
 168. Ostwald u. Brauer, английский патент 698 (1902); 8300 (у902).  
 169. Ostwald: английский патент 7909/08.  
 170. Paal, Ber., 45, 2221, 1912.  
 171. Paal u. Amberger, Ber., 37, 124, 1904; 38, 1398, 1905.  
 172. Paal u. Amberger, Ber., 38, 1406, 1906.  
 173. Paal u. Gerum, Ber., 40, 2209, 1907.  
 174. Paal u. Gerum, Ber., 41, 2273, 2277, 1908.  
 175. Paal u. Gerum, Ber., 45, 805, 818, 1912.  
 176. Paal u. Hartmann, Ber., 48, 984, 1915.  
 177. Paal u. Hartmann, Ber., 48, 994, 1915.  
 178. Paal u. Hohenegger, Ber., 48, 275, 1915.  
 179. Paal u. Schwarz, Ber., 48, 1202, 1915.  
 180. Paal u. Schwarz, Ber., 51, 640, 1918.  
 181. Partington, J. Soc. Chem., Ind., 37, 337 R, 1918.  
 182. Perley, Ind. Eng. Chem., 12, 5, 1920.  
 183. Perl, германский патент 104035; 1898.  
 184. Phillips P., английский патент, 6096, 1831.  
 185. Phillips F., Am. Chem. Journ., 16, 163, 1894.  
 186. Phillips, Z. anorg. Chem., 6, 213, 1894.  
 187. Piccard, Helv. chim. Acta, 6, 1044.  
 188. Piloyan, Koll. Ztschr., 64, 287, 1933.  
 189. Pollit, Chem. Age, 62, 290, 1920.  
 190. Pring, J. Chem. Soc., 97, 498, 1910.  
 191. Reiset u. Millon, A. Chem. [3], 8, 280, 1843.  
 192. Richards, Phil. Mag., [7] 16, 778, 1933.  
 193. Rideal, J. Am. Chem. Soc., 42, 749, 1920.  
 194. Rosenmund, Ber., 51, 585, 1918.  
 195. Rosenmund u. Zetsche, Ber., 51, 579, 1918.  
 196. Roussin, J. pharm. Chim., [4] 3, 413, 1866.  
 197. Sabatier et Mailhe, C. R., 152, 1212, 1911.  
 198. Sabatier et Senderens, C. R., 134, 40, 1900.  
 199. Sabatier et Senderens, C. R., 134, 514, 689, 1902.  
 200. Sabatier et Senderens, C. R., 135, 226, 1902.  
 201. Sabatier et Senderens, A. Chem. [8] 4, 368, 1905.  
 202. Sabatier et Senderens, там же, 473.  
 203. Schmidt u. Fischer, Ber., 41, 4225, 1908.  
 204. Schützenberger, Traité de Chimie, I, 724.  
 205. Sieverst, Z. physikal. Chem., 88, 103, 451, 1914; Z. angew. Chem., 27, 337, 1914; Z. anorg. Chem., 92, 329, 1915.  
 206. Skita, Ber., 45, 3312, 1912.  
 207. Skita, Ber., 48, 1486, 1915.  
 208. Skita, Ber., 48, 1685, 1915.  
 209. Skita, Ber., 57, 1977, 1925; An. Chem., 431, 1.  
 210. Skita, Ber., 58, 2658, 1925.  
 211. Skita u. Brunner, Ber., 49, 1597, 1916.  
 212. Skita u. Meyer, Ber., 45, 3579, 1912.  
 213. Skita u. Meyer, Ber., 45, 3593, 1912.  
 214. Skita u. Meyer, Ber., 45, 3589, 1912.  
 215. Skita u. Ritter, Ber., 43, 3393, 1910.  
 216. Skita u. Schneck, Ber., 55, 144, 1922.  
 217. Sonn u. Scheffenberg, Ber., 50, 1913, 1917.  
 218. Sonnstadt, J. Chem. Soc., 67, 984, 1895.  
 219. Staudinger, Helv. Chim. Acta, 5, 785; Ber., 57, 1203, 1924.

220. Strecker, A. Chem., 93, 370, 1855.  
221. Tanaka, Chem. Ztg., 48, 25.  
222. Tarugi, Gazz. Chim. Ital., 26 i, 425, 1896.  
223. Taylor, Kistiarowsky a. Perru, J. Phys. Chem., 34, 799, 820, 1930.  
224. Thomson, Roc. Roy Soc., 118 A, 625; 128, 649, 1926. См. также Fipich, Musson, Stuart. Thompson, там же; 141 A, 414, 1933.  
225. Trillat, германский патент 55176 (1891) и 81023 (1894); C. R., 122, 482, 1896; 132, 1227, 1495, 1901; 137, 187, 1903.  
226. Troost et Hautefeuille, Ann. Chim. Phys. [5], 2, 279, 1874; C. R., 78, 685.  
227. Vavon, C. R., 149, 997, 1909; 152, 1675, 1911.  
228. Vavon, C. R., 153, 68, 1911; 155, 286, 1912; A. Chem. [9], 1, 144, 1914.  
229. Vavon, C. R., 154, 359, 1912.  
230. Vavon, Bull. [4], 15, 282, 1914.  
231. Vavon et Faillaibin, C. R., 169, 65, 1919.  
232. Voorhees a. Adams, J. Am. Chem. Soc., 44, 1397, 1922; см. также Carothers a. Adams, там же, 45, 1071, 1923; Adams a. Schriner, там же, 45, 2171, 1923; 46, 1683, 1924.  
233. Wallach, A. Chem., 304, 362, 1912.  
234. Wallach, A. Chem., 336, 37.  
235. Weinhaus, Ber., 53, 1656, 1920.  
236. Wickers, Gilchrist a. Schwanger, Trans. Amnsti. In M. Eng., 75, 602, 1928.  
237. Wieland, Ber., 45, 2606, 1912.  
238. Wieland u. Wishart, Ber., 47, 2082, 1914.  
239. de Wilde, Ber., 7, 352, 1874.  
240. Willey, J. Am. Chem. Soc., 19, 320, 1897.  
241. Wilstätter u. Hatt, Ber., 45, 1471, 1912.  
242. Wilstätter u. Heidelberger, Ber., 46, 517, 1913.  
243. Wilstätter u. Jagnet, Ber., 51, 767, 1918.  
244. Wilstätter u. King, Ber., 46, 547, 1913.  
245. Wilstätter u. Meyer, Ber., 41, 1475, 1908.  
246. Wilstätter u. Meyer, Ber., 41, 2199, 1908.  
247. Wilstätter u. Waser, Ber., 44, 3423, 1911.  
248. Wilstätter u. Waser, Ber., 44, 3434, 1911.  
249. Winkler, Dingl. polyt. J., 218, 128, 1875.  
250. Wohler, Ber., 39, 3549, 1906.  
251. Wollaston, Phil. Trans., 94, 419, 1804; 103, 114, 1813.  
252. Wulpius, Arch. pharm. [3], 5, 417, 1874.  
253. Германский патент 135887 фирмы Gecht.  
254. Английский патент 2010 (1901).  
255. Германский патент 141029.  
256. Германский патент 223413, 230724, 279999.
-