

УДК 547.313

РЕАКЦИИ ОЗОНА С ОЛЕФИНАМИ

А. Т. Меняйло и М. В. Поступов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	662
2. Взаимодействие озона с олефинами	662
3. Свойства продуктов озонирования	675
4. Методы анализа перекисных продуктов озонирования	681

1. Введение

Хотя реакция озона с двойной углерод-углеродной связью известна с 1855 года, когда Шенбейн впервые провел озонирование этилена, более или менее ясное представление о характере этой реакции сформировалось лишь в течение последних 10—15 лет. Продукты озонирования, к которым кроме озонидов относятся α -замещенные гидроперекиси, димерные кетоперекиси и др., занимают выдающееся место в химии перекисных соединений, что связано с легкостью их получения и возможностью их переработки в альдегиды, спирты и другие органические продукты. Однако для многих химиков реакция озонирования пока остается лишь средством определения положения двойной связи, и значение ее как мощного синтетического средства часто недооценивается. В последнее время все более возрастает промышленное применение реакции озонирования. Уже в течение нескольких лет работает установка по производству азеланиновой и пеларгоновой кислот озонированием олеиновой кислоты, разработан ряд других технологических методов^{1—11}. Последние успехи в разработке новых направлений озонирования и в совершенствовании производства озона позволяют рассчитывать на дальнейшее увеличение роли этой реакции в промышленности.

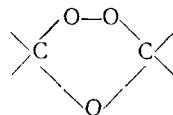
В советской литературе отсутствуют обзоры, посвященные реакции озонирования и свойствам продуктов озонирования. В иностранной литературе имеются фундаментальные работы по этому вопросу^{12—18}, в них рассматриваются получение и химические превращения озонидов различного строения.

Авторы настоящего обзора поставили перед собой более скромную задачу; данная работа посвящена в основном синтезу озонидов алифатических олефинов, т. е. области, в которой ведутся исследования с целью практического использования реакции озонирования олефинов для производства, главным образом, высших алифатических альдегидов, кислот и спиртов.

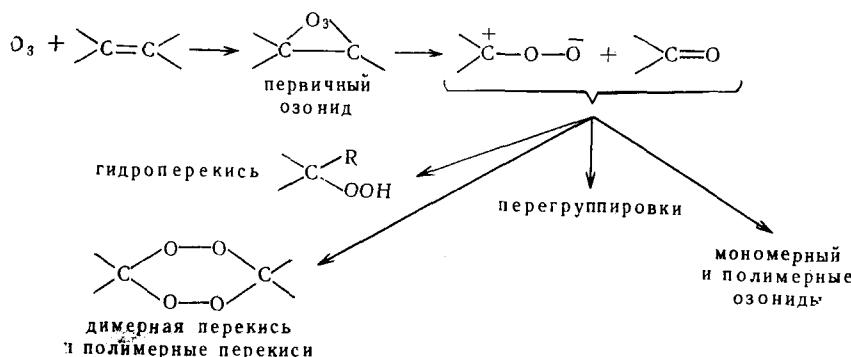
2. Взаимодействие озона с олефинами

В ранних работах, посвященных реакции озонирования, среди которых большое место занимают труды Гарриеса^{19—21}, были подвергнуты озонированию многие непредельные соединения, однако определенных выводов о строении продуктов озонирования или о механизме реакции

сделано не было. В 1925 г. Штаудингер²² предложил формулу озонида в виде пятичленного перекисно-эфирного кольца:



Впоследствии это строение подтвердили Рихе и другие^{23,24} с помощью встречного синтеза озонида бутена-2. Однако состав продуктов озонирования, как известно, не исчерпывается озонидами. Более или менее общий механизм озонирования, охватывающий взаимодействие с различными непредельными соединениями и различные условия реакции, предложили Криге с сотрудниками²⁵⁻³⁹. Этот механизм позволяет объяснить большинство известных в настоящее время экспериментальных фактов. В общем виде схема, предложенная Криге, выглядит следующим образом:



Ключевое место в этой схеме занимает биполярный ион или «цвиттерион», время существования которого принимается достаточным для того, чтобы считать его истинным промежуточным продуктом.

Первичный озонид, образовавшийся в результате биполярного 1,3-присоединения озона к олефину, в большинстве случаев сразу разлагается с разрывом связей O—O и C—C по сопряженному механизму. В зависимости от того, к какому атому углерода идет электронная пара оставшейся связи C—C, цвиттерион образуется у того или другого конца бывшей двойной связи. Образовавшийся цвиттерион стабилизирован за счет сопряжения:

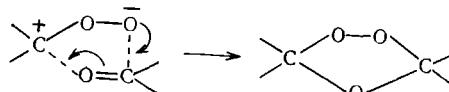


Стабилизация цвиттериона может осуществляться по четырем основным направлениям: 1) взаимодействие с параллельно образующимся карбонильным соединением, ведущее к образованию мономерного или полимерных озонидов; 2) димеризация или полимеризация с образованием соответственно димерных или полимерных перекисей; 3) взаимодействие с протонодонорным растворителем, ведущее к образованию гидроперекисей; 4) перегруппировка.

Направление, по которому происходит стабилизация цвиттериона, определяется строением исходного олефина, растворителем и, в меньшей

степени, условиями реакции. В большинстве случаев цвиттерион реагирует одновременно по нескольким направлениям.

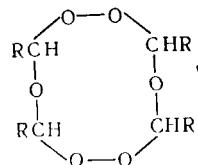
Стабилизация цвиттериона по первому направлению, т. е. биполярное присоединение 1,3-цивиттериона к карбонильной группе³⁸, осуществляется обычно в том случае, когда карбонильное соединение, образующееся параллельно с цвиттерионом, представляет собой альдегид. Кетоны, как правило, не реагируют с цвиттерионом по биполярной схеме 1,3, ведущей к образованию озонида, как это имеет место в случае альдегидов:



При этом отмечалось, что большинство олефинов дают при озонировании в инертных растворителях «собственный» озонид, т. е. присутствует определенный «клеточный эффект». Так, при озонировании смеси октена-4 и гексена-3 получают только озониды октена-4 и гексена-3, а при озонировании — гептена-3 — только озонид гептена-3¹². Однако этот эффект не является абсолютным. Ризебос и другие³⁹ сообщили о выделении из продуктов озонирования метилолеата трех пар пространственных изомеров озонидов. Лоан, Муррей и Стори⁴⁰, хотя и подтвердили наличие клеточного эффекта, но показали на примере озонирования пентена-2, что даже при большом разбавлении инертным растворителем часть цвиттерионов высекается из клетки и вступает во «внеклеточные» реакции. С другой стороны, даже при избытке альдегидов, которые, как известно, нарушают клеточный эффект²⁸, часть образующегося озонида реагирует в клетке. При увеличении концентрации олефина в растворителе соотношение между «собственным» и «перекрестными» озонидами приближается к статистическому⁴⁰.

Криге с сотрудниками получили ряд мономерных озонидов, очистили их перегонкой или перекристаллизацией и определили их физико-химические константы³¹. При этом было показано, что взрывчатыми свойствами обладают только низкомолекулярные олефины; озонид бутилена и высшие гомологи представляют собой довольно устойчивые жидкости или твердые тела, поддающиеся перегонке, кристаллизации и другим операциям. Всего в этой работе было получено 22 мономерных озонида, в том числе озониды гексена-1, гексена-2, гексена-3, октена-3, стирола, стильтбена и др. Ранее²⁷ сообщалось о получении озонидов циклопентена и циклогексена. Авторы настоящего обзора выделили озониды гексена-1, гептена-1 и октена-1, очистили их обработкой бисульфитом натрия и разгонкой на колонке, и показали с помощью ИК спектров отсутствие в полученных продуктах примеси карбонильных соединений⁴¹.

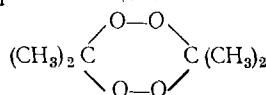
При озонировании олефинов, дающих в качестве основных продуктов мономерные озониды, образуется довольно значительное количество высокомолекулярных соединений. Гарриес¹⁹, а также более поздние исследователи¹⁴ приписывали этим продуктам строение димерного озонида:



Рихе и другие²⁴ получили продукт указанного строения при синтезе озонида бутена-2 из ацетальдегида и перекиси водорода.

Авторы настоящего обзора⁴² при озонировании озонида гексена-1 получили наряду с мономерным озонидом гексена-1 продукты присоединения к цвиттериону двух и трех молекул формальдегида. В этой же работе было показано, что димерный озонид не является основным компонентом кубового остатка, полученного после отгонки мономерного озонида. По-видимому, кубовый остаток состоит в основном из линейных полимеров, содержащих на конце цепи гидроперекисную группу, присутствие которой подтверждено данными ИК спектров.

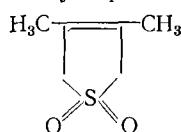
Другим направлением стабилизации цвиттериона является его димеризация или полимеризация. Эти реакции осуществляются в основном в тех случаях, когда карбонильное соединение, образующееся одновременно с цвиттерионом при распаде первичного озонида, представляет собой кетон. Так, Криге²⁷ при озонировании тетраметилэтилена в пентане получил димерную перекись ацетона:



и чрезвычайно взрывчатое вещество, которое он описал как полимер цвиттериона $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{O}-\text{O}^-$. Примерами других соединений, дающих при озонировании кетон и димерные или полимерные перекиси, являются тетрафенилэтилен⁴³, окталин-9,10²⁵, бис-циклогексилиден²⁷, бис-цикlopентилиден²⁷. Димерные кетоперекиси можно получить также обработкой соответствующих кетонов надсерной кислотой или перекисью водорода¹⁶. Полимерные перекиси еще не были выделены в виде продуктов определенного строения. Обычно их описывают как взрывчатые вязкие масла или аморфные твердые тела^{14, 27}. Те из них, которые обладают высоким молекулярным весом, вероятно, являются линейными полимерами цвиттериона $>\text{C}^+-\text{O}-\text{O}^-$.

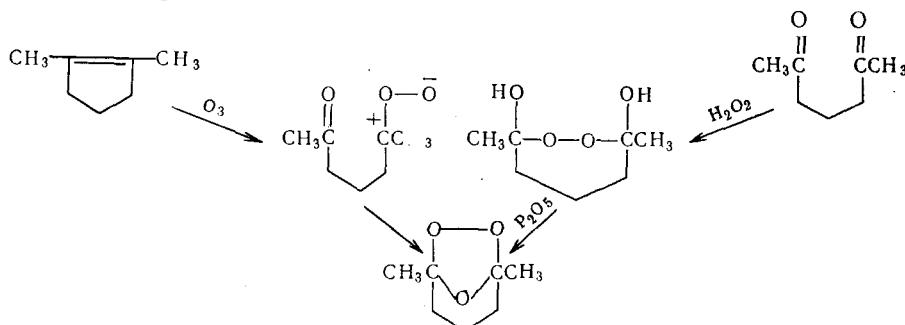
До появления работ Криге много говорили о «перозонидах» и «оксо-зонидах»^{12, 14, 20}. По-видимому, большинство этих соединений с большим, чем у озонида, содержанием кислорода являются димерными и полимерными перекисями.

Существуют, по крайней мере, два исключения из правила, согласно которому озониды не образуются из соединений, которые при озонировании вместе с цвиттерионом дают кетон. Первое относится к циклическим олефинам, у которых двойная связь является частью пятичлененного (иногда, четырехчленного) кольца, второе — к кетонам с активированной кетогруппой. Примеры соединений первого типа — 1, 2-диметилцикlopентен^{26, 27, 31}, циклический сульфон²⁷:



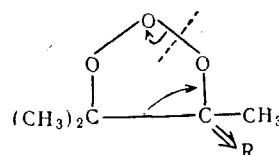
имид малеиновой кислоты³¹, некоторые производные индена и стероиды. Озониды пятичлененных ненасыщенных колец обычно очень стабильны. Так, озонид вышеуказанного сульфона плавится при 154°, стоек к нагреванию (5 час., 100°). По-видимому, движущей силой внутримолекулярной циклизации цвиттерионов, образующихся при озонировании ненасыщенных колец, является образование классических пяти — семичлененных колец (наряду с пятичленными триоксалановыми кольцами). Производные циклогексена и циклогептена, которые в случае внутримолекулярной циклизации давали бы семи — девятичленные кольца, дают при озонировании главным образом полимерные озониды и перекиси^{26, 27, 31}.

В случае пятичленных колец строение образующихся озонидов было доказано встречным синтезом²⁷.



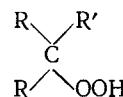
При озонировании систем с ненасыщенными пятичленными кольцами выход мономерных озонидов выше, если водороды обоих углеродных атомов при двойной связи замещены. Отсутствие заместителей при цвиттерионе и (или) карбонильной группе на концах продукта распада, очевидно, позволяет межмолекулярной реакции успешно соперничать с внутримолекулярной циклизацией. Исключением является сульфон 1-*трет*.-бутилбутадиена-1,3, дающий выход озонода 85%²⁷. Озониды этого типа можно получить также при светокатализированном автоокислении некоторых фуранов (2-метил- и 2,5-диметилфурана)⁴⁴, а также диметилизобензофурана⁴⁵.

Второе исключение из правила, согласно которому озониды образуются только из цвиттериона и альдегида, относится к озонированию олефинов с заместителями, обладающими значительным отрицательным индуктивным эффектом. Криге и другие³⁴ получили мономерные озониды из *цис*- и *транс*- $\text{CH}_3(\text{BrCH}_2)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}_3$ (I); $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ (II). Это показывает, что активированные кетоны — бромацетон, метиловый эфир пировиноградной кислоты и метилглиоксаль — вступают в реакцию с цвиттерионом аналогично альдегидам. При этом как *цис*-, так и *транс*-I дают смеси жидкого *цис*- и твердого *транс*-озонидов (I) (дипольные моменты 2,45 и 2,25 D соответственно). Эти результаты были получены при озонировании I в пентане, тогда как при применении в качестве растворителя CH_2Cl_2 *цис*-I дает бромацетон с выходом 90% и перекись (предположительно, димерная перекись бромацетона). Озонид, полученный при озонировании II, представляет собой не озонид II, а озонид окиси мезитила; этот же озонид получен при озонировании окиси мезитила. Образование одинаковых озонидов для двух указанных соединений объясняется тем, что полученный в первой стадии метилглиоксаль в обоих случаях реагирует не кетонной, а альдегидной группой. Полученные результаты отчетливо показывают влияние индуктивных эффектов на процесс распада первичного озонида: во всех случаях электронная пара связи $\text{C}-\text{C}$ идет к атому с более электроотрицательным заместителем (вариант с образованием озонида из ацетона, естественно, отпадает):



где $R = \text{CH}_2\text{Br}$, COCH_3 , CHO . Однако образование небольших количеств смешанного ангидрида муравьиной и уксусной кислот, который может образоваться только в результате перегруппировки цвиттериона $\text{CH}_3\text{COCH}^+\text{OO}^-$, показывает, что имеет место также перенос электронной пары к другому углеродному атому.

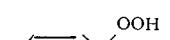
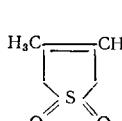
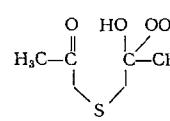
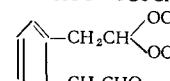
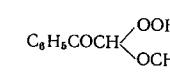
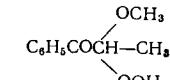
Продуктам озонирования олефинов в растворителях, содержащих активный атом водорода, все исследователи приписывают строение альфа-замещенных гидроперекисей:



где R' — остаток спирта, кислоты и т. п.

ТАБЛИЦА 1

Продукты озонирования в растворителях, содержащих активный атом водорода

№ № пп	Олефин	Растворитель	Продукт	Выход, %	Ссылки на ли- терату- ру
1	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH_3OH	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OOH})_2\text{OCH}_3$	77	27
2		$\text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		68	27
3		CH_3OH		88	25
4		Ацетон + вода		57	27
5		Ацетон + CH_3COOH		—	25
6		CH_3OH		42	46
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$	Ацетон + CH_3OH		60	47
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CCOC}_6\text{H}_5$ CH_3	Ацетон + CH_3OH		74	47

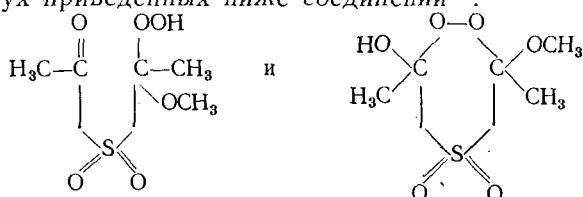
* Нестоек; выделен в виде бензопероксициклоизоинидина.

В табл. 1 приведены некоторые алкокси-, окси- и ацилоксигидроперекиси, полученные при озонолизе в «активных» растворителях. Многие из этих веществ совершенно стабильны и имеют высокие температуры плавления (гидроперекись № 4 плавится при 94—95°).

Гидроперекиси, полученные при озонолизе циклических молекул, не сохраняют простую гидроперекисную форму, если на другом конце цепи находится альдегидная группа⁴⁸. Это объясняется взаимодействием гидроперекисной группы с альдегидной с образованием полууперацеталей и перацеталей¹¹.

Приведенные в табл. 1 примеры относятся к олефинам с заместителями при двойной связи. Озонирование нормального α -олефина — октена-1 в этиловом спирте провели недавно Мураи и другие⁴⁹. Эти авторы получили продукт, которому они, на основании результатов определения молекулярного веса и содержания активного кислорода, приписали строение α -этоксигидроперекиси *n*-гептила.

Внутримолекулярные реакции имеют место при озонолизе фенантрена⁵⁰, нафталина⁵¹, индена⁵² в метаноле или этаноле. Тенденция к циклизации имеет место даже в том случае, когда на другом конце цепи находится кетогруппа. Продуктом озонолиза циклического сульфона 2,3-диметилбутадиена-1,3 в метаноле, по-видимому, является равновесная смесь двух приведенных ниже соединений²⁷:



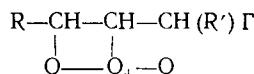
Авторы настоящего обзора показали, что при озонировании α -олефинов в спиртах направление стабилизации цвиттериона зависит от соотношения спирт — олефин. При озонировании гексена-1 при соотношении гексен — этанол более 1 : 10 (моль) наряду с гидроперекисью образуется озонид гексена-1⁵³.

Перегруппировки, которые вместе с эпоксидированием составляют группу так называемых «аномальных случаев озонирования», встречаются гораздо реже, чем три направления реакции, рассмотренные выше.

При озонировании олефинов, у которых при одном из атомов углерода двойной связи находятся группы, могущие создать пространственные затруднения, часто образуются эпоксиды или продукты их перегруппировки с тем же числом атомов углерода, что и у исходного олефина. Примерами таких соединений являются 1-фенил-1-мезитилиенил-этилен, дающий при озонировании 2-фенил-2-мезитилиенилвиниловый спирт⁵⁴, и 3,3,5,5-тетраметил-2-трит-бутилпентен-1, дающий при озонировании эпоксид⁵⁵. Криге³² повторил озонирование первого олефина в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (для предотвращения перегруппировки эпоксида в ходе реакции под действием образующихся кислот) и получил эпоксид, который под действием кислот легко перегруппировывается в енол, полученный Фьюсоном⁵⁴. Известны также другие случаи образования окисей олефинов при озонировании^{56, 57}.

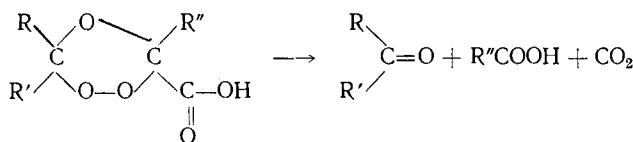
Во многих случаях при озонировании выделяли продукты, содержащие меньше атомов углерода, чем можно было бы ожидать при обычном озонолизе двойной связи. Наиболее часто образование таких продуктов наблюдалось при озонировании соединений типа $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{R}$, где R — различные заместители, обычно содержащие O, N или S.

Янг⁵⁸ и Леффлер⁶² озонировали соединения типа $\text{RCH}=\text{CHCH}(\text{R}')\Gamma$, где Γ — галоген, OH , NR_2 , OR или OCOR , в инертных растворителях, и на основании результатов количественного определения кислот показали, что при $\Gamma=\text{Cl}$, Br или OCOCH_3 образуются обычные продукты озонолиза, и что по влиянию на выделение аномальных продуктов заместили Γ можно расположить в следующей последовательности: Cl , Br или $\text{OCOCH}_3 < p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 < \text{OC}_6\text{H}_5 < \text{OH} < \text{OCH}_2\text{CH}_3 < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Примерами исследованных этими авторами соединений являются бутен-1-ол-3, дающий при озонировании наряду с муравьиной (выход 75%) — уксусную кислоту (25%) (вместо молочной), а также $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, дающий при озонировании наряду с уксусной (46%) — муравьиную кислоту (54%) (вместо диэтиламиноуксусной кислоты). Было показано⁵⁸, что аномальные продукты образуются не в результате аллильной перегруппировки исходного олефина или в результате окислительного процесса. Во всех случаях образования аномальных продуктов в больших количествах имело место самопроизвольное разложение перекисных продуктов озонирования с выделением CO . Авторы объясняют полученные результаты перегруппировкой «молозонида» Штаудингера:



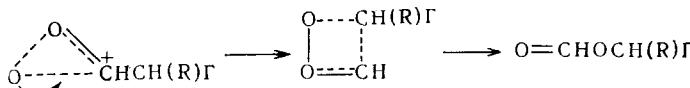
Аналогичные результаты были получены при озонировании $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$ и ряда циклических систем⁵⁹.

Бартон и Сеон⁵⁹ предложили для объяснения аномального озонолиза в случае α , β -ненасыщенных кислот следующий механизм:

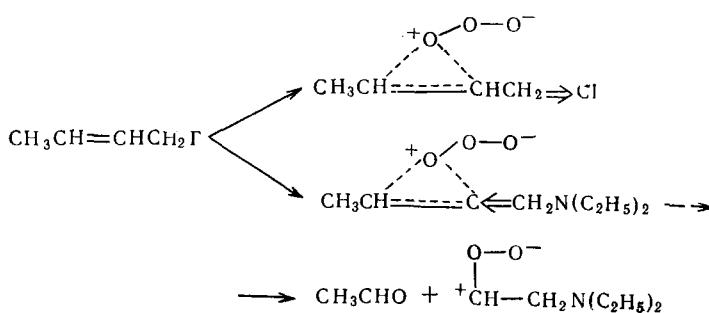


Этот механизм не объясняет образования окиси углерода.

Бейли¹⁴ предлагает для объяснения аномального озонолиза механизм с перегруппировкой цвиттериона:



Увеличение способности группы Г промотировать перегруппировку с уменьшением ее электроотрицательности Бейли объясняет влиянием индуктивных эффектов при разрушении π-комплекса, а именно положительный I -эффект диэтиламиногруппы способствует образованию цвиттериона, содержащего Г, т. е. цвиттериона, способного к перегруппировке, в то время как высокий $-I$ -эффект галогена или OCOC_3 способствует образованию карбонильного соединения, содержащего Г, и цвиттериона типа R_2^+COO^- , не способного к перегруппировке



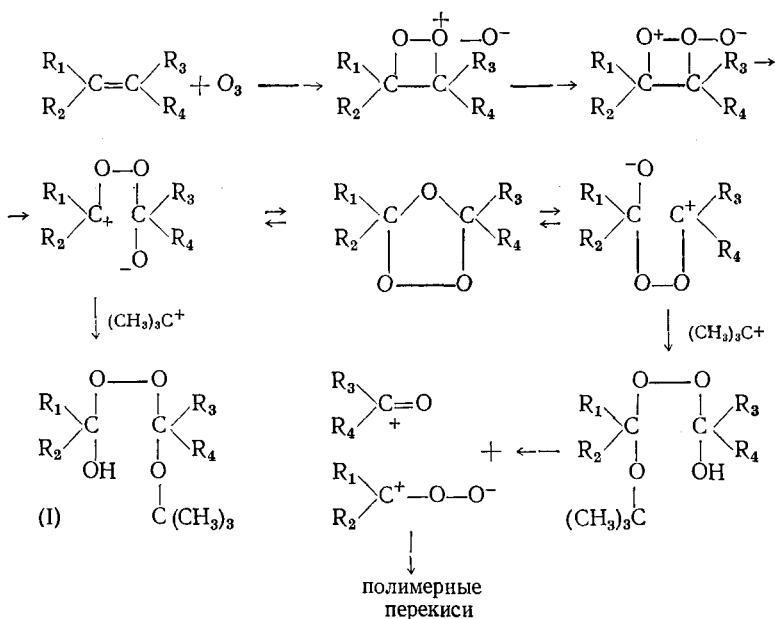
Однако при озонировании ряда 2-замещенных нафтохинонов было обнаружено аномальное протекание реакции, направление которой нельзя объяснить на основании различия индуктивных эффектов заместителя⁶⁰. Далее, если принять, что аномальный озонолиз вызывается перегруппировкой на стадии цвиттериона, то *цис*-1,2-дibenзоилпропан и 2-метилнафтохинон должны давать сходные продукты, в то время как в действительности озонолиз этих двух продуктов идет в противоположных направлениях. На основании этого Бернатек и другие⁶⁰ приняли, что направление аномального озонолиза определяется не на стадии цвиттериона, а на стадии первичного озона, которому они приписывают строение с сохранением π-электронов (см. ниже).

Образование аномальных продуктов имеет место в небольшом количестве также и при озонировании «нормальных» олефинов. Так, при озонолизе додециена-6 получено 2—8% валерьяновой и 0,8—1,2% масляной кислоты, при озонолизе циклогексана — 4,7% глутаровой кислоты и 1,8% янтарной кислоты⁶¹ и т. п. Скорее всего, эти продукты образуются не только в результате перегруппировки, но также и окисления «нормальных» продуктов озонолиза. Известно^{61, 62}, что окисление альдегидов может дать продукты с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном альдегиде.

Трудно объяснить образование CO_2 , CH_4 и H_2 при озонолизе олеиновой кислоты²⁴, CH_4 из бутена-2, H_2 — из бутена-1⁶³ и некоторые другие результаты.

Большинство аномальных продуктов озонолиза образуется в инертных растворителях. Во многих случаях протекание аномального озонолиза можно предотвратить, проводя озонолиз в метаноле с последующим восстановлением полученных продуктов⁶⁴. Однако образующиеся в этом случае алcoxигидроперекиси иногда также претерпевают перегруппировку³⁰. Аномальный озонолиз обнаружен также в случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{R})=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$, дающих при озонировании в CH_3OH и последующем слабом нагревании или разложении щелочью на холода бензойную кислоту и метилформиат⁴⁷.

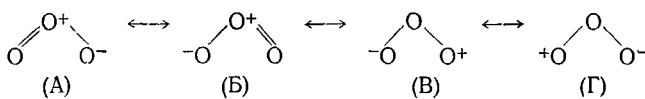
Механизм образования перекисных продуктов озонолиза, несколько отличный от механизма Криге, предложил Милас. Согласно этому механизму, озона (триоксалан-1,2,4) является промежуточным продуктом всех продуктов озонирования. Существование цвиттериона типа $\text{C}^+-\text{O}-\text{O}^-$ Милас допускает, но отводит ему второстепенную роль промежуточного продукта при образовании полимерных примесей. Основным доказательством механизма Миласа служит образование соединения (I) при озонировании олефинов в присутствии *трет*-бутилкарбониевого иона (т. е. в *трет*-бутиловом спирте и концентрированной серной кислоте)⁶⁵:



В одной из последних работ Милас объясняет с помощью этого же механизма образование полимерных перекисей при озонировании тетраметилэтилена в пентане⁶⁶. Этот механизм, даже если он справедлив для рассмотренных случаев, несомненно, имеет более узкую область применения, чем механизм Криге.

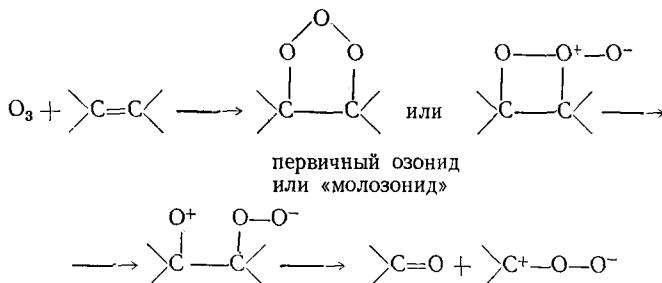
Наиболее сложным вопросом в механизме реакции озонирования является вопрос о характере начальной атаки озона на двойную связь и строении первичных продуктов. Это связано с большой скоростью начальных реакций, чрезвычайно затрудняющей изучение кинетики, а также с крайней неустойчивостью начальных продуктов.

Для объяснения природы начальной атаки озона существенное значение имеет структура молекулы озона. Установлено, что длины обеих связей в молекуле озона составляют $1,278 \pm 0,002$ Å, и угол между ними $116 \pm 3^\circ$. Молекула не парамагнитна, возможно, диамагнита в газообразном состоянии. На основании этих данных ее описывают следующим набором структур⁶⁷:



Электронное строение молекулы озона описывают следующим образом⁶⁷. Центральный атом О имеет три гибридных sp^2 -орбиты, лежащие в одной плоскости и одну p -орбиту, перпендикулярную этой плоскости. Две из трех гибридных орбит образуют σ -связи с концевыми атомами, p -орбита образует π -связь с одним из концевых атомов. Электроны этой связи делокализованы. Третья гибридная орбита направлена вдоль оси симметрии молекулы и имеет неподеленную электронную пару. Поразительно низкий дипольный момент молекулы озона ($0,56 \pm 0,05$ D) объясняется тем, что большой дипольный момент третьей гибридной орбиты направлен в сторону, противоположную дипольному моменту канонических структур (A) и (B).

Обычно принимают, что присоединение озона к двойной связи протекает в следующей последовательности:

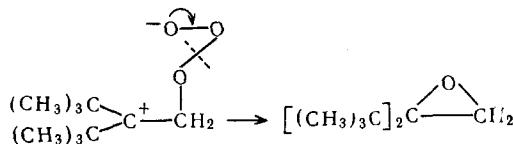


Криге и Шредер³³ впервые выделили первичный озонид *транс*-1,2-ди-*тетр*-бутилэтилена, измерили теплоту его перегруппировки в обычный озонид (38,9 ккал/моль) и провели реакции этого продукта с рядом веществ. При восстановлении натрием в жидком аммиаке был получен диол-1,2. Озонирование *цис*-1,2-ди-*тетр*-бутилэтилена в тех же условиях не привело к образованию первичного озонида.

Позже Шредер⁶⁸ и Гринвуд⁶⁹ показали, что образование первичных озонидов из *транс*-олефинов и отсутствие такового в случае *цис*-озонидов — общее явление. Кроме того, было установлено, что при озонировании *цис*-1,2-ди-*тетр*-бутилэтилена образуются *цис*- и *транс*-озониды, а при озонировании его *транс*-изомера — преимущественно *транс*-озонид⁶⁸.

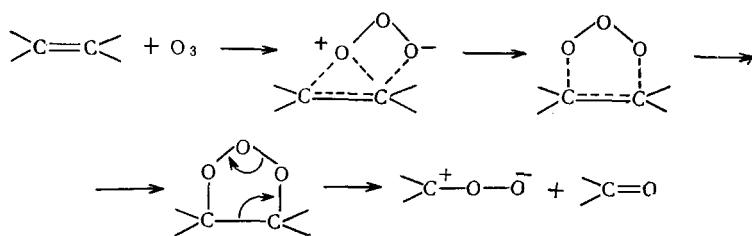
Бейли и другие⁷⁰ в целях изучения механизма начальной атаки двойной связи озоном исследовали продукты озонирования монозамещенных 1,2-дibenзоилэтиленов. Полученные результаты (т. е. направление разложения первичного продукта в зависимости от заместителя) не укладывались ни в одну из трех ранее выдвинутых схем: двухстадийное присоединение по правилу Марковникова с образованием четырехчленного кольца (направление разложения определяется мезомерным эффектом заместителя), четырехцентровая атака с образованием пятичленного кольца (направление разложения определяется индуктивным эффектом заместителя) и механизм π -комплекса (образуется более устойчивый из двух возможных цвиттерионов). В связи с этим Бейли заключил, что тип атаки меняется в зависимости от природы олефинов и привел 5 возможных типов атаки.

1. Электрофильная атака нуклеофильного атома при двойной связи с образованием σ -комплекса. Такой тип атаки осуществляется, по мнению Бейли, при сильной пространственной затрудненности на одном из концов двойной связи и ведет к образованию окисей олефинов:



2. Электрофильная атака двойной связи с образованием π -комплекса. Этот тип атаки имеет место при озонировании большинства ненасыщенных соединений*:

* В прежних работах Бейли⁷¹ выдвигал гипотезу о превращении π -комплекса в цвиттерион и карбонильное соединение без стадии образования первичного озонида.



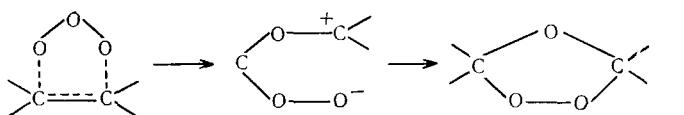
Этот механизм позволяет объяснить большинство наблюдавшихся случаев озонолиза с точки зрения индуктивных эффектов заместителей по отношению к пятичленному кольцу первичного озонида. Исключение составляют *цис*- и *транс*-1,2-дibenзоил-1-фенилэтилены, озониды которых разлагаются в направлении, противоположном обусловленному — *I*-эффектом фенильной группы. В этом случае Бейли предполагает частичное сохранение sp^2 -гибридизации в промежуточном комплексе и последующий его распад до цвиттериона по сопряженному механизму, направление которого определяется мезомерным эффектом ($+M$) фенильной группы.

3. Четырехцентровая атака двойной связи с образованием пятичленного кольца, которое далее разлагается аналогично механизму 2.

4. Нуклеофильная атака электрофильного атома.

5. Радикальная атака насыщенных групп (наблюдается при окислительном действии озона).

В инертных растворителях и в случае не очень устойчивых цвиттерионов возможно образование озонида по сопряженному механизму:



По предположению Бейли, образование первичного озонида из *транс*-ди-*трит*-бутилэтилена и отсутствие его (наряду с высоким выходом обычного озонида) при озонировании *цис*-изомера объясняется конкуренцией этого механизма с обычным механизмом Криге, определяемой пространственными затруднениями.

Однако в уже упоминавшейся работе Бернатека и других⁶⁰ авторы получили данные о влиянии заместителя при аномальном озонолизе замещенного нафтохинона, которые не укладываются в схему Бейли, т. е. не обнаруживают корреляции ни с индуктивными, ни с мезомерными эффектами заместителей (табл. 2). На основании этих данных, авторы

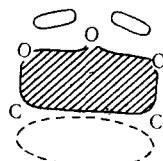
ТАБЛИЦА 2

Влияние заместителя на выход *o*-карбоксифенилглиоксала при аномальном озонолизе 2-замещенного *o*-нафтохинона

Заместитель	Выход <i>o</i> -карбоксифенилглиоксала, %	Заместитель	Выход <i>o</i> -карбоксифенилглиоксала, %
—OH	90,4	—NHCOCH ₃	13,8
—Cl	78,4	—O [—] (OH + пиридин)	9,7
—C ₆ H ₅	71,8	—NH ₂	4,6
—OCOCH ₃	71,3	—OCH ₃	3,9
—N(CH ₃) ₂	21,0		

указанной работы пришли к выводу, что направление озонолиза определяется эффектами поляризуемости на стадии первичного озонида, т. е. что первичный озонид на всем протяжении своего существования сохраняет sp^2 -гибридизацию.

Авторы⁶⁰, по аналогии со структурой окиси этилена, предложенной Уолшем⁷², приписывают первичному озониду структуру, в которой орбиты p_y и p_x кислородных атомов (каждая содержит один электрон) находятся в плоскости кольца, а p_x перпендикулярны кольцу и содержат 2 электрона. Два тригонально гибридизированных углеродных атома содержат по одной sp^2 и по одной p_z -орбите в плоскости кольца, а также по две sp^2 -орбиты выше и ниже плоскости кольца. Перекрывание sp^2 -облаков атомов С и p_y -облаков атома О создают делокализованное электронное облако, обуславливающее поляризуемость молекулы. В трактовке теории молекулярных орбит строение первичного озонида выглядит следующим образом:



Присутствие шести электронов в делокализованной орбите подтверждает предположение, что первичный озонид обладает значительной способностью к сопряжению. Исходя из этого предположения авторы вывели параметр Δ («абсолютная константа заместителя»), относящийся к атому С при двойной связи с наибольшей суммарной константой заместителя.

$$\Delta_1 = |\Sigma \sigma C_1| - |\Sigma \sigma C_2| \text{ при } |\Sigma \sigma C_1| > |\Sigma \sigma C_2|$$

$$\Delta_2 = |\Sigma \sigma C_2| - |\Sigma \sigma C_1| \text{ при } |\Sigma \sigma C_2| > |\Sigma \sigma C_1|$$

где $\Sigma \sigma C_1$, $\Sigma \sigma C_2$ — сумма констант заместителя σ в уравнении Гамметта при одном из атомов углерода.

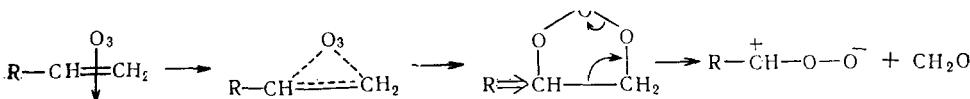
В случае 2-замещенных нафтохинонов была получена удовлетворительная корреляция между Δ_i и выходом *o*-карбоксифенилглиоксала.

Все озониды содержат плоское пятичленное кольцо и в связи с этим могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Первым обнаружил существование *цис*- и *транс*-озонидов Шредер⁶⁸. Прайвит и Никкел^{73, 74} методом тонкослойной хроматографии выделили *цис*- и *транс*-озониды метилолеата и идентифицировали их по ИК спектрам. Ризебос и другие³⁹ выделили из продуктов озонирования все шесть возможных озонидов, т. е. *цис*- и *транс*- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$, *цис*- и *транс*- $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}]_2\text{O}_3$, *цис*- и *транс*- $[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}]_2\text{O}_3$. Продукты были охарактеризованы ИК и ЯМР спектрами и по результатам хроматографирования на бумаге продуктов их разложения (альдегидов и альдоэфиров). Соотношение озонидов зависит от температуры озонирования и концентрации олефина в растворителе (петролейном эфире). При 10° и концентрации 10% распределение трех вышеуказанных типов озонидов приближается к статистическому 2:1:1, однако при концентрации 0,5% образуется в основном «собственный» озонид метилолеата и количество «перекрестных» озонидов незначительно. Образование «перекрестных» озонидов при озонолизе метилолеата возвращает нас к вопросу о роли «клетки», состоящей из молекул растворителя, при взаимодействии цвят-

териона с альдегидом. Выход цвиттериона из «клетки» — явление, довольно распространенное при озонировании. Лоан и другие⁴⁰ озонированием пентена-2 при -70° без растворителя получили смесь озонидов пентена-2, бутена-2 и гексена-3 в соотношении, близком к статистическому (2:1:1). При разбавлении исходного озонида пентаном выходы «перекрестных» озонидов уменьшились. Авторы обнаружили, что реакция в «клетке» протекает даже при избытке «постороннего» альдегида. По соотношению образующихся в этом случае озонидов было принято, что 9,5% продукта рекомбинируется в «клетке», 51% дает свободный цвиттерион $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{OO}^-$ и 39,5% — свободный цвиттерион $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+\text{OO}^-$.

Описанные выше экспериментальные факты и способы их истолкования позволяют выдвинуть следующие предположения относительно протекания озонирования α -олефинов нормального строения.

Если основываться на схеме π -комплекса, переходящего в пятичленный молозонидный цикл, которая применима к большинству олефинов, то направление распада первичного озонида должно определяться индуктивными эффектами заместителя при двойной связи. Поскольку распределение индуктивных эффектов в этом случае очевидно: нулевой эффект H-атомов и положительный индуктивный эффект алкильного заместителя при озонировании α -олефина должен образоваться в основном цвиттерион с алкильным заместителем и формальдегид:



При проведении реакции в инертном растворителе цвиттерион реагирует с формальдегидом — наиболее активным из незамещенных альдегидов — с образованием мономерного озонида. Часть цвиттерионов может высакивать из клетки, однако в связи с преимущественным протеканием распада по указанному механизму возможности для образования «перекрестных» озонидов очень ограничены. При проведении озонирования в активных растворителях — спиртах, карбоновых кислотах и др. должны образовываться главным образом соответствующие производные цвиттериона CH^+OO^- и формальдегид.

3. Свойства продуктов озонирования

Как следует из изложенного в разделе 2, основными продуктами озонирования являются мономерные и полимерные озониды, димерные и полимерные перекиси, а также продукты озонирования в активных растворителях — α -замещенные гидроперекиси.

О химических свойствах продуктов озонирования известно очень мало. Несколько полнее изучены озониды, о димерных и полимерных перекисях известно только, что они в большинстве случаев представляют собой взрывчатые вязкие масла. Почти ничего не известно также о строении полимерных озонидов.

В связи с тем, что первым применением озонирования было определение положения двойной связи в непредельных соединениях, исследование продуктов озонирования началось с изучения методов превращения этих продуктов в стойкие и доступные для идентификации продукты — кислоты, альдегиды, спирты и др. Эти методы большей частью сводятся к окислению, восстановлению, термическому разложению и гидролизу. Многие из этих методов были в свое время запатентованы, однако применение в промышленности нашли лишь некоторые из них.

ТАБЛИЦА 3

Окислительное разложение продуктов озонолиза

Озонируемое соединение	Растворитель	Продукты	Способ разложения	Выход, %	Ссылки на литературу
Циклогексен	CH ₃ OH	Адипиновая кислота	O ₂ — O ₃ , HCOOH	73	80
То же	То же	То же	То же	85	48
»	CH ₃ COOH	»	CH ₃ COOH	86	81
Октен-1	CH ₂ Cl ₂	Энантовая кислота	O ₂ — O ₃ , CH ₃ COOH	83	13
Додецен-1	CH ₃ COOH	Ундекановая кислота	O ₂ — O ₃ , CH ₃ COOH	77	13
То же	Пентан	То же	Ag ₂ O + NaOH	93	75
Тридекен-1	CHCl ₃	Лауриновая кислота	То же	94	75
Нафталин	CH ₃ OH	Фталевая кислота	O ₂ — O ₃ , HCOOH	88	51
Олеиламин	CH ₂ Cl ₂	ω-Аминоноановая кислота	Воздух, марганцевый катализатор, HCl	25	77

Озонолиз с последующим окислением применяют наиболее часто в качестве метода определения положения двойной связи. Обычно применяют метод Азингера⁷⁵ — озонирование в горячей суспензии окиси серебра в растворителе. Этим методом олефины количественно превращают в кислоты. В последнее время Азингер дополнил этот метод газохроматографическим анализом кислот в виде метиловых эфиров⁷⁶. Очень часто применяют окисление продуктов разложения кислородом с использованием озона или солей металлов в качестве инициаторов. Этим методом фирма «Эмери индастриз» производит в промышленном масштабе азелайновую и пеларгоновую кислоты из олеиновой кислоты растительного происхождения¹. Очень перспективный метод Оцуки и Фунахаси⁷⁷ заключается в озонировании олеонитрила с последующим окислительным разложением продукта озонирования до мононитрила азелайновой кислоты, который затем восстанавливали до ω-аминоноановой кислоты. Примеры окислительного озонолиза других соединений приведены в табл. 3. Имеется ряд патентов по окислительному озонированию⁷⁻⁹. Кроме перечисленных окислителей применяют также перекись водорода в виде водного раствора или в смеси с CH₃COOH, H₂SO₄, HCOOH. Эти методы описаны в обзорах Лонга и Бейли^{12, 14}. Иногда при окислительном разложении происходят перегруппировки⁶¹.

Восстановление продуктов озонирования, возможно, является наиболее перспективным в промышленном отношении методом. Существующие методы восстановления можно разбить на две группы: восстановление до альдегидов и кетонов и восстановление до спиртов.

В качестве preparативных методов чаще всего применяют восстановление иодидами натрия и калия, цинком или магнием с водой или уксусной кислотой^{12, 14}, а также каталитическое восстановление на палладиевом и других катализаторах^{28, 78, 79}. Кроме того, применяют бисульфит натрия, SO₂, SnCl₂ и формальдегид. Примеры этих реакций приведены в табл. 4.

В качестве метода определения положения двойной связи иногда применяют восстановление озонидов водородом при 0° на катализаторе Линдлара⁷⁹ до альдегидов с последующим газохроматографическим анализом.

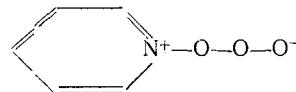
Восстановление продуктов озонирования до альдегидов и кетонов применяют в синтезе пипероналя из изосфарола и ванилина из изоэвгенола⁸³. В этих работах в качестве восстановительных агентов испытыва-

ТАБЛИЦА 4

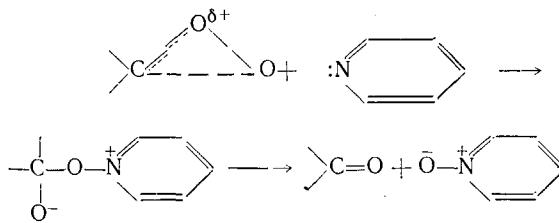
Восстановление продуктов озонирования

Озонируемое соединение	Продукты	Растворитель	Метод восстановления	Выход, %	Ссылки на литературу
Циклогексен	Адипиновый альдегид	CH ₃ OH	Катализический	54	79
1,2-Диметилцикlopентен	Гептандион-2,6	CCl ₄	То же	74	31
Стильбен	Бензальдегид	CH ₃ OH + CH ₂ Cl ₂	Пар	93	13
Стирол	То же	То же	То же	37	13
Фенантрен	2,2-Дифенилдиальдегид	CH ₃ OH	NaI	84	82
Камfen	Камфенилон	CH ₃ OH	NaI	75	30

ны NaHSO₃, FeSO₄, K₄[Fe(CN)₆], SnCl₂+HCl, Sn+HCl, Zn+CH₃COOH, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, KI+CH₃COOH, H₂O+Zn, AgNO₃, гидрохинон, пиридин, пиперидин. Альдегид (3-кетобиснор-4-холен-22-аль) образуется также при озонолизе 4,22-эргостадиен-3-она⁸⁴. Очень интересна роль добавки пиридина в последних реакциях. Пиридин значительно увеличивает выход пиперонала и вышеуказанного гормона. Направленность реакции при озонировании в среде пиридина, вероятно, является результатом образования комплекса между пиридином или окисью пиридина (образующейся при озонировании) и озоном⁸⁵. Это снижает электрофильность молекулы озона, и последняя может реагировать лишь с наиболее электродонорной двойной связью:



В присутствии пиридиния указанный стероид, а также изосафрол дают 2 моля альдегида, тогда как без пиридиния образуется только 1 моль альдегида. Это, вероятно, объясняется атакой пиридиния на цвитетион с образованием окиси пиридиния и альдегида:



Катализическое восстановление применяли для синтеза ω -аминонановой кислоты. В одном случае продукты озонолиза олеиновой кислоты восстанавливали в две ступени, причем на второй ступени восстановление проводили в присутствии аммиака или гидроксиламина^{10, 86}. Недавно Полларт и Миллер⁸⁷ предложили одностадийный метод восстановления без предварительного выделения карбонильных соединений. Аналогично при озонолизе циклогексена получали гексаметилендиамин. ω -Аминонановая кислота и гексаметилендиамин являются исходными продуктами для производства соответственно найлона-9 и найлона-66.

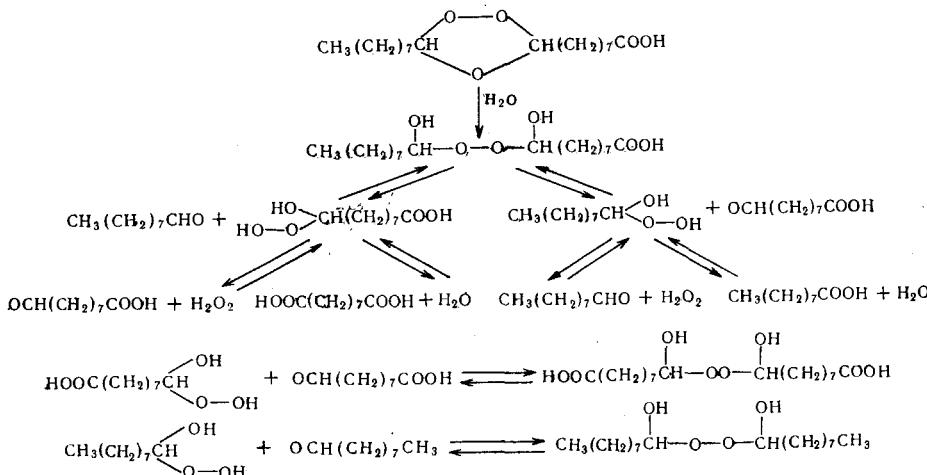
При обработке продуктов озонирования кислым раствором 2,4-дinitрофенилгидразина получают гидразоны альдегидов⁸⁸.

Для восстановления перекисных продуктов озонолиза до спиртов применяли LiAlH_4 , NaBH_4 , реактивы Гриньяра, метиллитий.

Гринвуд⁸⁹ при восстановлении продуктов озонирования октена-1, октена-3 и гептена-2 в гексане LiAlH_4 получил соответственно гептanol-1 (95%), пропанол-1+пентанол-1 (87%) и пентанол-1 (89%).

Криге и Шредер³³ восстанавливали продукт озонирования *транс*-дитрет-бутилэтилена при $-80 \div -100^\circ$, названный ими первичным озонидом, с помощью LiBH_4 , NaBH_4 , HI в эфире, Na в жидким NH_3 , водородом на скелетном никеле, CH_3MgBr , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$. Кроме обнаруженного во всех случаях (исключая HI и H_2) карбинола (неопентилового спирта), при восстановлении натрием в жидким аммиаке получено значительное количество диола (1,2-диокси-1,2-ди-*трет*-бутилэтана). Гринвуд⁹⁰ получил α -диолы восстановлением озонидов ряда других *транс*-олефинов (гексен-3 и др.). Шпаркс и Кноблох⁹¹ восстанавливали продукты озонирования α -олефинов реактивом Гриньяра и получили во всех случаях соответствующие карбинолы (продукты присоединения реактива Гриньяра). В последних работах Гринвуд и Хаске^{69, 92} показали, что при восстановлении озонида гексена-3 изопропилмагнийбромидом основным продуктом является продукт присоединения реактива Гриньяра к пропионовому альдегиду — этилизопропилкарбинол, наряду с которым образуются пропан и пропен.

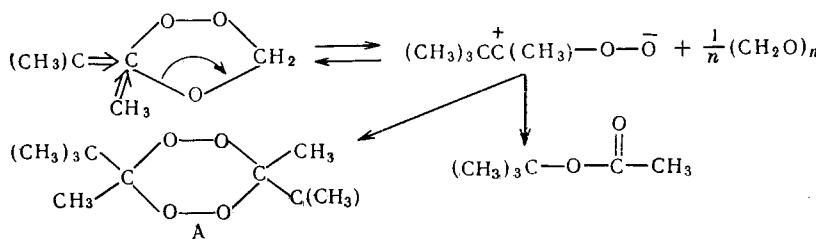
Гидролиз продуктов озонирования исследован очень мало. В большинстве случаев отмечалось одновременное образование альдегидов и кислот. Единственной работой, в которой предложен механизм гидролиза, является исследование гидролиза озонида олеиновой кислоты, проведенное Рихе и другими²⁴. По предложению Рихе, первой стадией гидролиза является разрыв эфирного мостика молекулы озонида с образованием диоксиперекиси:



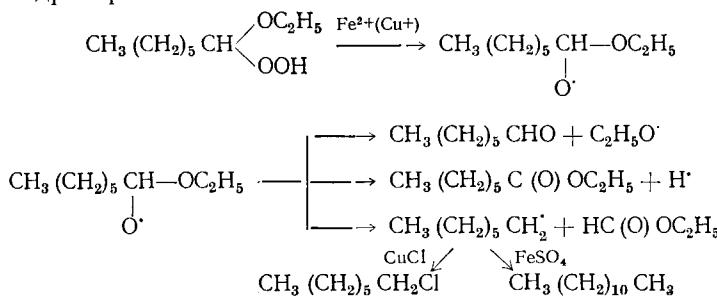
Доказательство этого механизма основано на выделении из смеси, полученной в результате гидролиза озонида олеиновой кислоты, продуктов, идентифицированных авторами как α, α' -диоксидинонилперекись и α, α' -дикарбокси- ω, ω' -диоксидиоктилперекись. В более поздней работе¹⁵ Рихе высказал предположение, что гидролиз озонида, аналогично реакции образования озонида, идет через стадию образования цвиттериона.

Очень мало изучено также термическое разложение перекисных продуктов озонирования. Обычно при нагревании продуктов озонирования

большинства олефинов получают сложные смеси продуктов, не поддающиеся идентификации. Исключением является разложение озонида нафталина, дающего при нагревании в метаноле фталальдегидокислоту с выходом 87%⁵¹, а также образование 2-формилбифенилкарбоновой-2'-кислоты с выходом 69% при нагревании озонида фенантрена в метаноле⁵⁰. Иногда при термическом разложении наблюдаются перегруппировки. Криге и другие³¹ при разложении озонида 2,3,3-триметилбутена-1 получили полимеры формальдегида, димерную перекись А и трет.-бутилацетат. По предположению авторов, два последних продукта образуются из цвиттериона с трет.-бутильным радикалом.

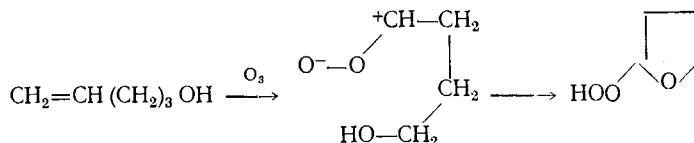


Реакцию продуктов озонирования олефинов в спиртах исследовали Мураи и Сонода⁴⁹. Эти авторы при восстановлении продукта озонирования октена-1 в этаноле (названного ими α -этоксигидроперекисью гептила) водными растворами FeSO_4 или CrCl_2 , получили этилформиат, энантол, этилгептеноат, гексилхлорид (в случае CuCl_2) и додекан (в случае FeSO_4). В качестве механизма реакции предложен гомолитический распад гидроперекиси:

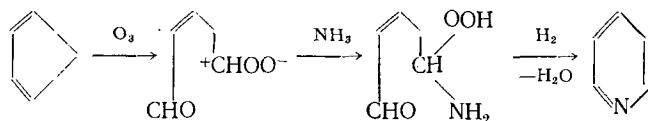


Дайепер и Митчелл⁹³ при озонировании этилового эфира ундцен-10-овой кислоты в этиловом спирте и последующем алкоголизе продукта озонирования при 28—170° получили в качестве основного продукта диэтиловый эфир себациновой кислоты. Было показано, что образование эфира происходит главным образом в результате перегруппировки аллоксигидроперекиси.

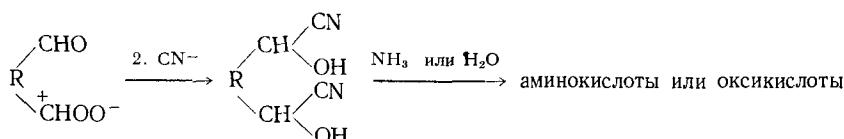
Ряд интересных реакций протекает при озонировании олефинов, содержащих другие функциональные группы, а также при озонировании с добавкой других соединений. Так, при озонировании ненасыщенных спиртов было обнаружено протекание циклизации по следующему механизму⁹⁴:



Очень интересное направление озонирования описали Фремери и Филдс⁹⁵. При озонировании циклопентадиена в присутствии аммиака или аминов образуется гидроперекись, которая при восстановлении и дегидратации дает пиридин:



Озонирование циклических олефинов в присутствии HCN приводит к образованию дициангидринов, которые далее можно превратить в аминокислоты и оксикислоты⁹⁶:



Уже было указано, что число применяемых в настоящее время технологических процессов, основанных на озонировании, пока ограничено, и масштабы производства по этим методам невелики. Однако ситуация в этой области должна в ближайшем будущем измениться. Это обусловлено, с одной стороны, большим числом исследований в этой области, и с другой, — быстрым развитием техники озонирования. В настоящее время озон как окислитель стоит по цене на втором месте после кислорода, входящего в конечный продукт окисления*.

Большой интерес представляют работы, проведенные в Институте жиров в Берлине. Берч и другие⁹⁷ исследовали озонирование α -олефинов на модели додециена-1 в температурном интервале от -20 до $+20^\circ$. Основываясь на полученных результатах этих авторы провели озонирование когазиновых фракций продуктов синтеза Фишера — Тропша (фракции 200—210, 210—220 и 220—235 $^\circ$ с содержанием олефинов, преимущественно α соответственно 41, 36 и 32 %) с последующим разложением озонидов водяным паром и гидрированием на скелетном никеле при 1—2 ата и 20° . В этих условиях альдегиды восстанавливались до спиртов, а кислоты сохранились в неизменной форме. Из фракций были получены продукты со следующими выходами: кислоты 16—19%; спирты 14—18%; альдегиды 1,5—2,0%.

Таким образом, содержащиеся в когазинах олефины были полностью превращены в кислородсодержащие продукты. В последующих работах Грайнер и Вагнер изучали кинетику присоединения озона к олефинам в жидкой фазе⁹⁸, характер образования формальдегида при озонировании олефинов с концевой и неконцевой двойной связью⁹⁹, скорости озонирования различных олефинов¹⁰⁰, конструкции озонаторов¹⁰¹ и методы превращения продуктов озонирования в кислоты^{102, 103}.

Из других методов, нашедших технологическое применение, следует назвать синтез стрихнина¹⁰⁴ и некоторых гормонов⁸⁴, а также синтез пипероналя из изосафрола и ванилина из изоэвгенола. Индо⁸³ детально изучил два последних синтеза, установил строение промежуточных перекисных соединений и разработал ряд методов восстановления с целью получения максимальных выходов ванилина и пипероналя.

* Цена на озон составляет: в США — 17 центов за 1 кг, в ФРГ — от 25 пфенигов за 1 кг.

4. Методы анализа перекисных продуктов озонирования

Если при определении продуктов разложения озонидов и перекисей можно пользоваться широко применяющимися и хорошо изученными методами, то анализ самих перекисных продуктов связан со значительными трудностями. В отдельных случаях можно применять элементарный анализ, определение содержания активного кислорода, молекулярного веса и др., причем возможность применения того или иного метода определяется свойствами анализируемого продукта. При сжигании для определения элементарного состава озониды α -олефинов (от C_4 и выше) ведут себя довольно спокойно (если навеска не превышает 5 мг), но не дают количественного выделения иода при реакции с иодистымカリем. Полимерные продукты озонирования вспыхивают при попытке определения элементарного состава. Определение молекулярного веса лучше всего проводить криоскопическим методом в бензоле или в бромоформе, дихлорэтане и др.¹⁰⁵. Метод Раста ненадежен, так как при температурах, при которых проводят определение этим методом, исследуемые вещества часто разлагаются.

По легкости взаимодействия с иодидами перекисные продукты озонолиза можно расположить в следующем порядке: гидроперекиси > озониды > димерные перекиси. Количественно реакция идет только с гидроперекисями или озонидами, дающими при восстановлении кетоны. Озониды и перекиси, дающие при восстановлении альдегиды, часто перегруппировываются в карбоновые кислоты, что приводит к уменьшению количества окисленного иодида. Димерные перекиси часто реагируют очень медленно.

ИК спектры озонидов исследованы довольно подробно. Сначала Бринер с сотрудниками ошибочно приписали озонидам полосы поглощения в области карбонильной группы¹⁰⁶. Впоследствии было показано, что эти полосы связаны с примесью карбонильных соединений, образующихся при разложении перекисных продуктов^{28, 41}. Кригэ и другие³¹ сообщили, что из 18 озонидов 13 содержали в ИК спектре полосу поглощения в области 9,4—9,6 μ , а остальные поглощали при 8,8—9,4 μ или 9,6—10,0 μ . Авторы⁴¹ обнаружили у всех продуктов озонирования нормальных α -олефинов две полосы поглощения — при 1110 и 1062 см^{-1} и предположили, что эти полосы являются характеристичными для связей С—О озонида. Ризебос и другие³⁹ обнаружили у шести изомерных озонидов метилолеата полосы поглощения при 1110 см^{-1} , а также полосы при 830 см^{-1} у цис-изомеров и 1320 см^{-1} — у транс-изомеров. Прайвitt и Никкел⁷⁴ также сообщали об этих же полосах в спектрах цис- и транс-озонидов метилолеата. Аналогичные различия обнаружил Шредер⁶⁸ в спектрах стереоизомерных ди-трит-бутилэтиленов. Гринвуд и Хаске^{69, 92} сравнивали ИК спектры озонида гексена-3 и ди-*n*-пропилперекиси и нашли ряд совпадающих полос: озонид 950, 1380, 1460 см^{-1} ; перекись 955, 1375, 1453 см^{-1} . Лоан и другие⁴⁰ обнаружили в ИК спектре озонида бутена-2 сильное поглощение при 1080—1110 см^{-1} , которое они приписали озонидной группе.

Что касается ИК спектров гидроперекисей, то, как показал расчет четырехатомной модельной молекулы С—О—С—Н^{107, 108}, в спектре гидроперекиси должны присутствовать следующие полосы (см. табл. 5).

Терентьев и другие, на основании изучения ИК спектров ряда гидроперекисей и оксиперекисей в области валентных колебаний гидроксила¹⁰⁸, приписали колебаниям свободной (или связанной внутримолекулярной водородной связью) группы ОН значение 3580—3560 см^{-1} для

OH при атоме углерода, соединенного с перекисной группой, и значение $\sim 3530 \text{ см}^{-1}$ для гидроперекисного гидроксила.

Для многих озонидов были изучены также спектры ЯМР. Метилолеат дал сигналы в спектре ЯМР при $30 \text{ M}_{\text{д}}^{39}$, приведенные в табл. 6.

В спектре ЯМР озонида гексена-3⁶⁹ были обнаружены два перекрывающихся триплета с центрами при 4,90 и 4,94 м. д., мультиплет при 1,55 м. д. и два очень близких перекрывающихся триплета при 0,8 м. д.

Эти сигналы были отнесены соответственно к метиновым, метиленовым и метильным протонам озонида.

Лоан и другие⁴⁰ обнаружили в спектре ЯМР озонида бутена-2 дублет при 8,65 м. д. (CH_3) и два перекрывающихся квартета при 4,72 и 4,78 м. д. (*цик*- и *транс*- CH), в спектре ЯМР озонида пентена-2 — мультиплет при 5,13 м. д. (CH), мультиплет при 8,37 м. д. (CH_2), дублет при 8,65 м. д. ($\text{CH}-\text{CH}_3$) и триплет при 9,04 м. д. (CH_2-CH_3), и в спектре ЯМР озонида гексена-3 — два прерывающихся триплета при 4,95 м. д. (CH), мультиплет при 8,34 м. д. (CH_2) и триплет при 8,61 м. д. (CH_3).

ТАБЛИЦА 5
Полосы поглощения в ИК спектрах гидроперекисей, см^{-1}

Структура	Вычислено для COOH	Гидроперекись кумола	
		вычислено	найдено
$\text{C}-\text{O}-\text{O}$	586	597	585
$\text{CO}-\text{OH}$	834	838	840
$\text{O}-\text{O}$	886	888	886
$\text{C}-\text{O}$	1156	1285	1270
$\text{O}-\text{O}-\text{H}$	1321	1324	1325
$\text{O}-\text{H}$	3450	3450	3556

Для анализа озонидов применяли также газожидкостную хроматографию. Шредер⁶⁸ применял для разделения *цик*- и *транс*-озонидов гексена-3 колонку с GESF-96. Гринвуд и Хаске^{69, 92} применяли для разделения тех же озонидов циансиликон и диэтиленгликольсукинат.

Часто для анализа и препаративного выделения озонидов и других перекисных продуктов озонирования применяют хроматографирование

ТАБЛИЦА 6
Сигналы продуктов озонирования метилолеатов в спектре ЯМР

Озонид	1,1 м. д.	1,4 м. д.	2,3 м. д.	3,7 м. д.	5,1 м. д.
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}]_2\text{O}_3$	+	+	—	—	+
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	+	+	+	+	+
$[\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}]_2\text{O}_3$	—	+	+	+	+

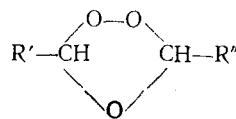
Примечание: 1,1 — CH_3 ; 1,4 — CH_2 ; 2,3 — $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$; 3,7 — $\text{O}-\text{CH}_3$; 5,1 — $\text{CH} \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}-$;
м. д. — миллионные доли.

в тонком слое. Описано большое число растворителей и реагентов, которые можно использовать для разделения и идентификации различных перекисей^{109, 110}. В общем анализ и идентификации перекисных продуктов озонолиза пока являются очень трудной задачей, требующей комплексного применения нескольких методов анализа.

* * *

Уже в первом десятилетии нашего века химики, изучавшие реакцию озонирования, обратили внимание на возможность ее широкого практического использования.

При гидролизе озонидов несимметричного строения



конечными продуктами в основном являются альдегиды $\text{R}'\text{---CHO}$ и $\text{R}''\text{---CHO}$ и кислоты $\text{R}'\text{---COOH}$ и $\text{R}''\text{---COOH}$.

При озонировании индивидуальных олефинов, получаемые смеси ценных кислородсодержащих продуктов сравнительно легко разделимы.

Реакция озонирования олефинов протекает быстро, и олефины реагируют полностью. Однако взрывчатые свойства многих озонидов и особенно высокополимерных продуктов, получающихся при озонолизе олефинов, на долгие годы приостановили работы, направленные на широкое практическое применение этой интересной реакции. Большинство исследований было направлено на использование озонолиза для изучения строения органических веществ, содержащих непредельные связи.

За это время был накоплен огромный опыт, детально изучен механизм реакции и химизм процессов озонирования олефинов и процессов разложения озонидов.

Техника реакции озонирования доведена до такой степени совершенства, что эту реакцию можно осуществлять в достаточной мере безопасно, что позволяет применять реакцию озонирования высших олефинов в производственных масштабах.

Особенно большое будущее имеет переработка высших α -олефинов в кислородсодержащие продукты: высшие жирные кислоты, альдегиды и высшие жирные спирты.

Высшие α -олефины $\text{C}_7\text{---C}_{18}$ сравнительно легко могут быть получены крекингом или высокоскоростным крекингом парафинов.

Продукты крекинга парафинов без особых затруднений могут быть разделены на индивидуальные α -олефины от C_7 до C_{16} , что позволяет на их основе, применяя реакцию озонирования, синтезировать ряд индивидуальных, кислородсодержащих продуктов, имеющих огромное значение для народного хозяйства Советского Союза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 757355 (1956); С. А., 51, 7043d (1957).
2. Пат. ФРГ 1132114 (1963); С., 1963, 18258.
3. Пат. ФРГ 1156766 (1964).
4. Ам. пат. 3202704 (1965).
5. Ам. пат. 3145232 (1964); С. А., 61, 9438Н (1964).
6. Ам. пат. 3145217 (1964); С. А., 61, 9415В (1964).
7. Англ. пат. 955825 (1964); С. А., 61, 6655Н (1964).
8. Англ. пат. 757355 (1956); С. А., 51, 7043d (1957).
9. Англ. пат. 2732338 (1953); С. А., 50, 9188a (1956).
10. A. Sargent, F. Reeder, Англ. пат. 743491 (1956); С. А., 50, 16838i (1956).
11. А. Т. Меняйло, И. Е. Покровская, И. А. Каган, М. В. Поспелов, Авт. свид. СССР 820007 (1964); А. Т. Меняйло, О. Р. Калико, М. В. Поспелов, А. И. Шекутева, Авт. свид. СССР 1007684 (1965).
12. L. Long мл., Chem. Revs., 27, 437 (1940).
13. A. Maggiolo, Organic Ozone Reactions and Techniques, Philadelphia, 1958.
14. Ph. Bailey, Chem. Revs., 58, 925 (1958).
15. A. Rieche, Ang. Chem., 70, 251 (1958).
16. R. Criegee, Houben-Weyl Methoden d. Org. Chemie, Stuttgart, 1952, b. 8.
17. R. Criegee, Rec. Chem. Progr., 18, 111 (1957).

18. Ch. Bischoff, A. Rieche, *Ztschr. Chem.*, **5**, 97 (1965).
19. C. Harries, *Ann.*, **343**, 311 (1905).
20. C. Harries, *Ber.*, **36**, 1933 (1903).
21. C. Harries, *Ann.*, **410**, 1 (1915).
22. H. Staudinger, *Ber.*, **58**, 1088 (1925).
23. A. Rieche, R. Meister, *Ber.*, **65**, 1274 (1932).
24. A. Rieche, R. Meister, H. Sauthoff, *Ann.*, **553**, 187 (1942).
25. R. Criegee, G. Wenner, *Ann.*, **564**, 9 (1949).
26. R. Criegee, G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **86**, 1 (1953).
27. R. Criegee и другие, *Ann.*, **583**, 1 (1953).
28. R. Criegee, G. Blust, H. Zinke, *Chem. Ber.*, **87**, 766 (1954).
29. Ph. Bailey, Там же, **87**, 993 (1954).
30. Ph. Bailey, Там же, **88**, 795 (1955).
31. R. Criegee, A. Kerckow, H. Zinke, Там же, **88**, 1878 (1955).
32. R. Criegee, *Adv. Chem. Series*, **21** (1959).
33. R. Criegee, G. Schröder, *Chem. Ber.*, **93**, 689 (1960).
34. R. Criegee, S. Bath, B. von Bornhaupt, Там же, **93**, 2891 (1960).
35. R. Criegee, *Peroxide Reaction mechanisms*, N. Y.—London Interscience, 1962, стр. 29.
36. R. Criegee, R. Günther, *Chem. Ber.*, **96**, 1564 (1963).
37. G. Lohaus, *Dissertation*, Karlsruhe, 1952.
38. R. Huisgen и другие, *Angew. Chem.*, **73**, 368 (1961).
39. G. Riesebos, J. Grimmelkhuysen, D. Дорг, *Rec. trav. chim.*, **82**, 1234 (1963).
40. L. Loan, R. Murga, P. Storey, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 137 (1965).
41. А. Т. Меняйло, М. В. Поспелов, А. И. Шекутева, *Нефтехимия*, **4**, 894, (1964).
42. А. Т. Меняйло, М. В. Поспелов, О. Р. Калико, Там же, **6**, 859 (1966).
43. C. Marvel, V. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, **6**, 296 (1941).
44. G. Schenk, *Angew. Chem.*, **60**, 244 (1948); **64**, 19 (1952); *Ann.*, **584**, 156 (1953).
45. C. Duffraisse, S. Ecary, С. г., **223**, 735 (1946).
46. H. Pilieninger, S. Suhr, *Chem. Ber.*, **89**, 270 (1956).
47. Ph. Bailey, S. Bath, *J. Org. Chem.*, **22**, 1548 (1957).
48. Ph. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3120 (1957).
49. S. Murai, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1187 (1964).
50. Ph. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3811 (1956).
51. Ph. Bailey, F. Garsia-Sharg, Там же, **21**, 297 (1956).
52. J. Wagnell, R. Sharg, Там же, **78**, 3165 (1957).
53. А. Т. Меняйло, М. В. Поспелов, О. Р. Калико, Докл. на 2-й Всес. конф. по перекисным соед., Львов, июль 1965 г.
54. R. Fuson, M. Armstrong, W. Wallace, G. Kingsley, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1276 (1944).
55. P. Bartlett, M. Stiles, Там же, **77**, 2806 (1955).
56. E. Farmer, R. Pitkethly, *J. Chem. Soc.*, 1938, 287.
57. P. Naffa, G. Ourisson, *Bull. soc. chim. France*, **1954**, 1115.
58. W. Young и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 293 (1946).
59. D. Barton, E. Seone, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4150.
60. E. Bernatek, D. Kolsaker, T. Ledaaal, *Skr. Norske vid. akad., klasse 1*, No 11, Oslo, 1963.
61. K. Ziegler и другие, *Ann.*, **567**, 99 (1950).
62. J. Leffler, *Chem. Revs.*, **45**, 399 (1949).
63. E. Briner, *Helv. chim. Acta*, **22**, 59 (1939).
64. N. Milas, J. Nolan, *Adv. Chem. Series*, **21**, 136 (1959).
65. N. Milas, R. Davis, J. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2536 (1955).
66. N. Milas, J. Belič, *Vestn. slov. kem. društva*, **10**, 37 (1964).
67. R. Tramburillo и другие, *J. Chem. Phys.*, **21**, 851 (1953).
68. G. Schröder, *Chem. Ber.*, **95**, 733 (1962).
69. F. Greenwood, B. Haske, *Tetrahedron*, **1965**, 631.
70. Ph. Bailey, C. Abshire, S. Manthia, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6136 (1960).
71. Ph. Bailey, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 1148.
72. A. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 179 (1949).
73. O. Privett, E. Nickell, *J. Lipid Res.*, **4**, 208 (1963).
74. O. Privett, E. Nickell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 414 (1962).
75. F. Asinger, *Ber.*, **75**, 656 (1942).
76. F. Asinger, B. Feil, G. Collin, *Chem. Ber.*, **96**, 716 (1963).
77. H. Otsuki, H. Funahashi, Японск. пат. 4117/56 (2.6.1956); C. A., **51**, 16522b (1957).
78. F. Fischer и другие, *Ber.*, **65**, 1467 (1932).
79. F. Fischer, Ам. пат. 2733270 (1956); C. A., **50**, 5021g (1956).

80. Ph. Bailey, Ind. Engng Chem., **50**, 993 (1958).
81. H. Wilms, Ann., **567**, 96 (1950).
82. G. Badger и другие, J. Chem. Soc., **1951**, 3456.
83. M. Indo, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 1349 (1958); [C. A., **54**, 5537, (1960)]; **80**, 537 (1959); C. A., **55**, 45404b (1961); **81**, 1106, 1109 (1960); [C. A., **56**, 3739 (1962)].
84. F. Heyl, M. Hegg, Ам. пат. 2601287 (1952); C. A., **46**, P9808a (1952).
85. G. Slomp, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 915 (1958).
86. H. Otsuki, H. Funahashi, Adv. Chem. Series, **21**, 205 (1959).
87. K. Pollart, R. Miller, J. Org. Chem., **27**, 2392 (1962).
88. Ch. Bischoff, Monatsber., **3**, 674 (1961).
89. F. Greenwood, J. Org. Chem., **20**, 803 (1955).
90. F. Greenwood, Там же, **29**, 1321 (1964).
91. G. Sparks, J. Knobloch, Ам. пат. 2671812 (1954); C. A., **49**, 5508e (1955).
92. F. Greenwood, B. Haske, J. Org. Chem., **30**, 1267 (1965).
93. D. Diaper, D. Mitchell, Can. J. Chem., **43**, 319 (1965).
94. M. Schulze, D. Becker, Monatsber., **6**, 351 (1964).
95. M. Fremery, E. Fields, J. Org. Chem., **29**, 2249 (1964).
96. M. Fields, Chem. Engng News, **42**, 65 (1964).
97. H. Bertsch, A. Greiner, G. Wagner, Chem. Techn., **10**, 690 (1958).
98. G. Wagner, A. Greiner, Ztschr. phys. Chem., **215**, 92 (1960).
99. A. Greiner, G. Wagner, Там же, **215**, 107 (1960).
100. A. Greiner, J. prakt. Chem., [4], **13**, 107 (1961).
101. G. Wagner, Там же, [4] **13**, 99 (1961).
102. A. Greiner, U. Müller, Там же, [4] **15**, 313 (1962).
103. A. Greiner, Там же, [4] **27**, 69 (1965).
104. R. Woodward и другие, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4749 (1954).
105. Ph. Bailey, S. Manthia, J. Org. Chem., **21**, 1335 (1956).
106. E. Briniger, B. Süss, E. Dahlwigk, Helv. chim. Acta, **35**, 340 (1952).
107. Л. А. Грибов, А. В. Калякин, Оптика и спектроск., **9**, 666 (1960).
108. В. А. Терентьев, Докл. на 2-й Всес. конф. по перекисным соединениям, Львов, 1965 г.
109. М. М. Бузланова, В. Ф. Степановская, В. Л. Антоновский, Ж. анал. химии, **21**, 506 (1966).
110. Maguyama, Opoe, Goto, Nippon Kagaku Zasshi, **77**, 1496 (1956); C. A., **52**, 2665a (1958).

Научно-исслед. ин-т синтетических
спиртов и органических продуктов,
Москва