

УДК 547.31 + 542.943.5

ОЗОНОЛИЗ — СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД В ХИМИИ ОЛЕФИНОВ**Одиноков В. Н., Толстиков Г. А.**

Обзор посвящен успехам, достигнутым в последние 10 лет в развитии озонолиза олефинов как синтетического метода, в исследовании структуры перекисных продуктов озонолиза и изучения стереохимии озонидов, которые во многом определили прогресс в представлениях о механизме реакции озонолиза олефинов.

Библиография — 351 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1207
II. Перекисные продукты озонолиза и механизм озонирования олефинов	1207
III. Влияние строения олефинов и условий озонирования на структуру перекисных продуктов озонолиза	1216
IV. Превращения перекисных продуктов озонолиза	1226

I. ВВЕДЕНИЕ

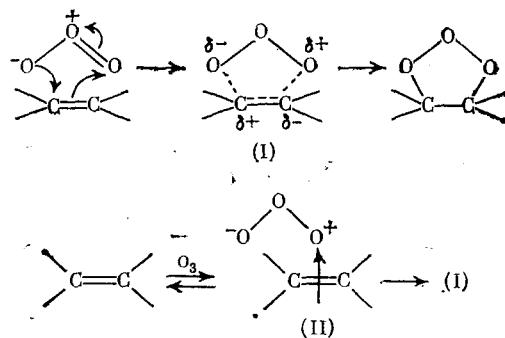
Озонолиз¹ олефинов стал не только признанным аналитическим методом установления структуры ненасыщенных соединений, но и методом высокоселективного введения кислородсодержащих функциональных групп в органическую молекулу по месту двойной связи. Развитие техники генерирования озона и самого процесса озонолиза достигло такого уровня, что эта реакция приобретает все большее значение для технологий [1]. В последние годы особенно интенсивно проводилось изучение структуры перекисных продуктов озонолиза и стереохимии озонидов, во многом способствовавшее прогрессу в представлениях о механизме озонирования олефинов.

**II. ПЕРЕКИСНЫЕ ПРОДУКТЫ ОЗОНОЛИЗА
И МЕХАНИЗМ ОЗОНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**

В настоящее время установлено, что процесс озонолиза олефинов начинается с присоединения молекулы озона к двойной связи. Аддукт, в котором углерод-углеродная связь еще сохраняется, получил название первичного озонода [2] (в обзоре он далее называется примозонидом). Его образование протекает по механизму электрофильного 1,3-диполярного циклоприсоединения [3] через переходное состояние (I), в котором электрофильный кислород молекулы озона связан с атомом углерода двойной связи прочнее, чем нуклеофильный атом кислорода. Взаимодействующие молекулы озона и олефина могут достичь семиполярного переходного состояния (I) либо путем одноступенчатого согласованного циклоприсоединения [3], либо через дополнительную об-

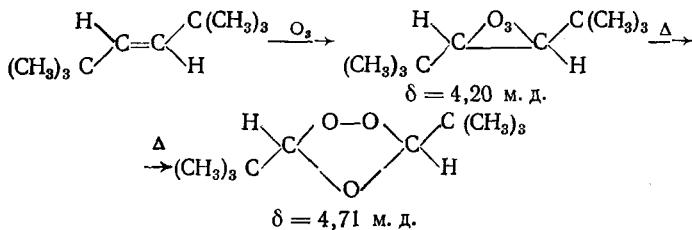
¹ Термин «озонолиз» в данном обзоре применяется для всего процесса расщепления двойной связи под действием озона, приводящего к конечным перекисным либо неперекисным продуктам. Термин «озонирование» относится только к акту действия озона на ненасыщенное соединение.

ратимую стадию образования π -комплекса (II) [4–6].



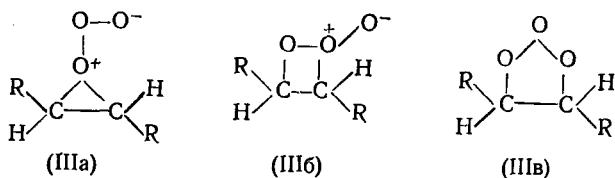
С помощью спектрофотометрии и ПМР-спектроскопии при $-150 \div -155^\circ$ зафиксированы π -комплексы озона с ароматическими соединениями и арилзамещенными этиленами [7, 8]. Подобные комплексы наблюдались также в случае обычных олефинов [9, 10].

Образование примозонида является необратимым процессом, протекающим с выделением 37–39 ккал/мол тепла [11]. Методом ПМР при -110° удалось наблюдать примозонид *транс*-1,2-ди-*трет*-бутилэтилена и зафиксировать его превращение в нормальный озонид при повышении температуры [12].



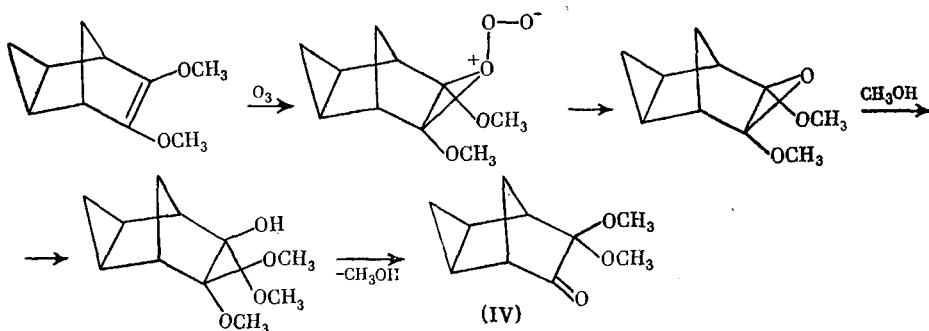
Примозониды других олефинов менее устойчивы. Снятые при -130° спектры ПМР примозонидов *цис*-олефинов содержат широкий и плохо разрешенный сигнал протонов кольца в области 4,35–4,40 м. д. [12, 13]. Более высокая стабильность примозонидов из *транс*-олефинов была подтверждена квантовомеханическими расчетами [14] и микроволновой спектроскопией [15].

Для примозонидов обсуждались три вероятные структуры:

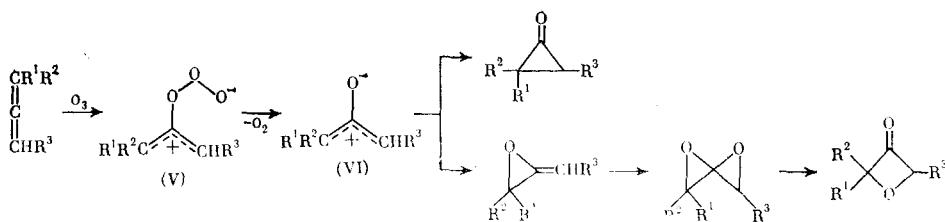


Образование пероксиэпоксида (IIIa), или σ -комплекса, может иметь место при озонировании пространственно-затрудненных олефинов, когда продуктами реакции являются эпоксиды [16–18]. Обнаружение «аномального» продукта озонолиза (IV) также связано с образованием σ -

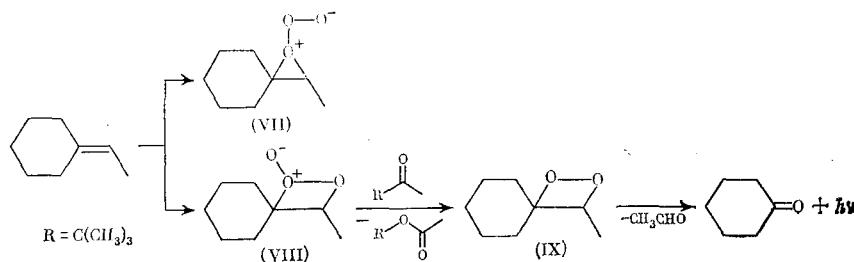
комплекса [19]:



В случае затрудненных алленов предполагается образование первоначального интермедиата (V) вследствие электрофильной атаки озоном [20]. Отщепление кислорода приводит к стабилизированному цвиттериону (VI), который превращается в конечные продукты озонолиза:



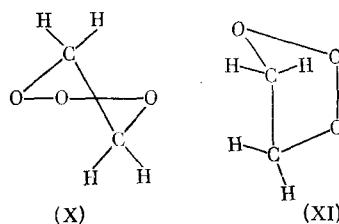
Согласно «унифицированной концепции» [21], предполагалось, что присоединение озона к двойной связи соединения, например этилиденциклогексана, дает пероксиэпоксид, или σ -комплекс (VII), который затем превращается в четырехчленный молозонид Штаудингера (VIII), способный окислять присутствующие в избытке альдегид или кетон по типу реакции Байера — Виллигера. При этом молозонид (VIII) превращается в диоксетан (IX) и далее в циклогексанон и ацетальдегид [22, 23].



Однако эти результаты впоследствии не подтвердились [24—28].

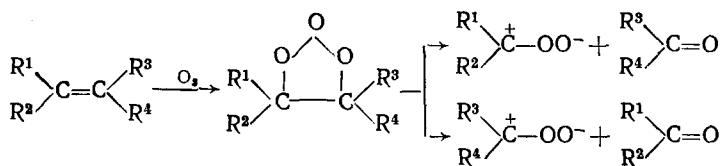
Решающим аргументом в пользу 1,2,3-триоксолановой структуры примозонида (III ν) перед молозонидом (III β) послужили данные ПМР-спектров [13, 24]. В спектрах примозонидов симметрично дизамещенных олефинов обнаружен только один сигнал метиновых протонов кольца, тогда как в случае реализации структуры (III β) эти протоны были бы не эквивалентны. Хотя в пероксиэпоксиде (III α) оба протона цикла также могут иметь одинаковый химический сдвиг, положение сигнала было бы существенно смещено в слабое поле вследствие дезэкранирующего влияния положительного заряда на соседнем атоме кислорода.

Высказано предположение о частично двоесвязанном характере углерод-углеродной связи в 1,2,3-триоксолановом цикле [29]. Действительно, рентгеноструктурный анализ дал значение длины связи 1,44 Å — среднее между значениями для одинарной (1,54 Å) и двойной (1,34 Å) связей [30]. Низкая стабильность примозонидов затрудняет исследование их конформации обычными методами. Весьма эффективным оказался квантовохимический расчет, позволивший из возможных конформаций полукресла (X) и конверта (XI) для первичных озонидов ряда низших олефинов выбрать последнюю как более стабильную [31].



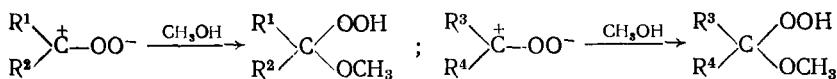
Таким образом, в результате электрофильного 1,3-диполярного циклоприсоединения озона к углерод-углеродной двойной связи образуется примозонид, в большинстве случаев имеющий структуру 1,2,3-триоксолана.

Богатая энергией связь O—O—O и значительное напряжение цикла, вызванное стерическими затруднениями трех соседних атомов кислорода, являются причиной малой стабильности 1,2,3-триоксолана и легкости его превращения в 1,2,4-триоксолан, или нормальный озонид [32]. Механизм перехода от примозонида к 1,2,4-триоксолану широко обсуждался последние десять лет. До середины шестидесятых годов общепринятой была схема Криге [33], хорошо объясняющая образование нормальных и «перекрестных» озонидов (как мономерных, так и олигомерных), циклических димерных и линейных олигомерных пероксидов, «аномальных» продуктов озонолиза при озонировании в инертных растворителях, образование α -замещенных гидропероксидов при озонировании в «участвующем» протонодонорном растворителе типа HX (X = OH, OR, OCOR, NH₂, NHR, NR₂, CN) [16, 34, 35]. Принципиальным в этом механизме является образование цвиттер-иона и карбонильного соединения в результате гетеролитического расщепления связей O—O и C—C в 1,2,3-триоксолановом цикле примозонида. В случае несимметричного олефина возможны два направления расщепления примозонида с образованием разных цвиттер-ионов:

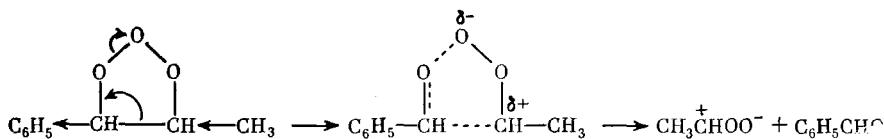


На многих примерах было показано [11, 36], что направление распада примозонида определяется главным образом индуктивным эффектом заместителей, тогда как мезомерный эффект играет второстепенную роль [37]. Направление расщепления примозонидов удобно исследовать, анализируя продукты реакции цвиттер-ионов с метанолом, протекающей количественно. Образующиеся α -метоксигидропероксиды со-

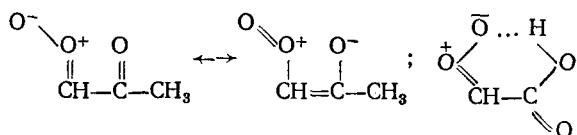
отвечают исходным цвиттер-ионам [38—40]:



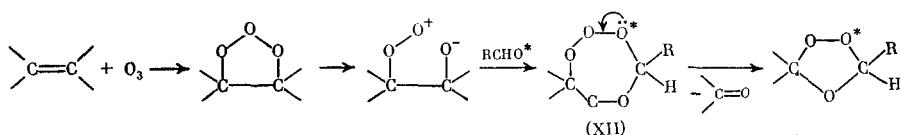
Установлено, что электронодонорные группы при двойной связи способствуют образованию цвиттер-иона с соседним углеродным атомом вследствие понижения на нем локального положительного заряда, соответственно электроноакцепторные заместители дестабилизируют цвиттер-ион и облегчают образование карбонильного соединения [39, 41]. Если влияние заместителей совпадает, то одно из направлений распада примозонида становится преобладающим [42].



Группы, стабилизирующие цвиттер-ион, располагаются в ряд: $\text{CH}_3\text{CO} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{COOC}_2\text{H}_5$. Стабилизирующее влияние кетогруппы объясняется возможностью ее участия в делокализации заряда. Карбоксильная группа стабилизирует цвиттер-ион за счет образования водородной связи.

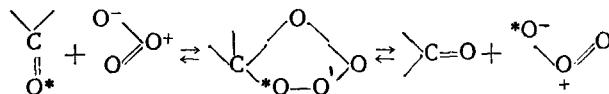


Предложен [43—46] альтернативный механизму Криге путь к озониду через семичленный циклический интермедиат (XII) — продукт атаки примозонида молекулой альдегида. Главным доводом в пользу нового механизма явился факт существенного вхождения изотопной метки ^{18}O в пероксидный мостик озонода, обнаруженный при озонировании *транс*-1,2-диизопропилэтилена и этилиденциклогексана с участием меченых ацетальдегида и пропионового альдегида соответственно [43, 44].

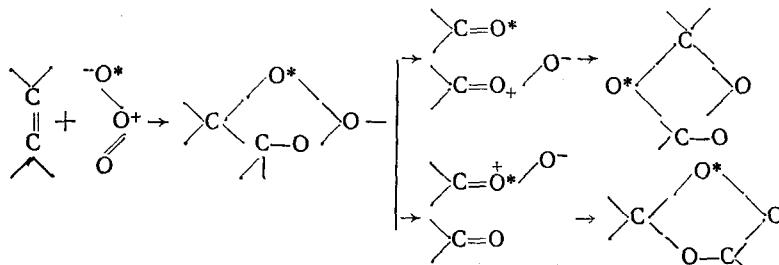


Результаты озонолиза *цис*- и *транс*-диизопропилэтиленов в присутствии ^{18}O -изобутиralльдегида подтвердили вхождение метки преимущественно в пероксидный мостик [47]. Однако при озонировании фенилзамещенных этиленов в присутствии ^{18}O -бензальдегида [42, 48, 49], а впоследствии и низших олефинов (этилена, пропилены, *цис*- и *транс*-2-бутиленов) в присутствии ^{18}O -формальдегида или ^{18}O -ацетальдегида [50] метка была найдена исключительно в эфирном положении озонидов. Более того, совместный озонолиз *цис*- и *транс*-диизопропилэтилена с ^{18}O -ацетальдегидом даже при очень низкой температуре (-110°), т. е.

в условиях наиболее благоприятных для протекания реакции обмена альдегида с примозонидом [52], привел к вхождению метки на 90% в эфирный мостик. Небольшое (~10%) вхождение метки ^{18}O в пероксидный мостик озонода пытались объяснить постулированием обратимой обменной [2+3] реакции между альдегидом и озоном [53]:

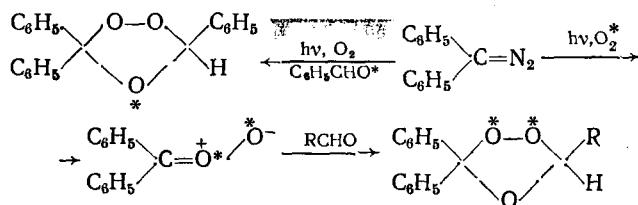


В результате такой реакции метка может перейти в молекулу озона и через него — в любое положение озонода:

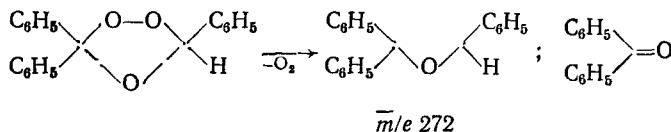


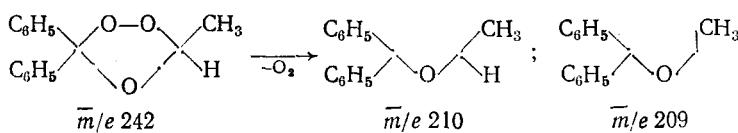
Хотя возможность такой обменной реакции озона с альдегидом и не исключена, однако в условиях озонирования она вряд ли может заметно конкурировать с очень быстрой реакцией озона с олефином.

Противоречия в результатах по распределению метки ^{18}O в озониде, по-видимому, объясняются различиями в методах анализа. В работах [22, 45, 54] использовали восстановление озонода алюмогидридом лития с последующим масс-спектроскопическим анализом образовавшихся спиртов. В работах [42, 47—49, 51] применяли масс-спектрометрический анализ непосредственно озонидов. Метод микроволновой спектроскопии [15, 50] менее подвержен ошибкам в интерпретации, но применим лишь для озонидов низших олефинов. На примере озонидов, заведомо содержащих изотопную метку в эфирном либо пероксидном положении, установлено, что фрагментарный ион $\text{M}-32^+$ образуется за счет отщепления кислорода из пероксидного мостика озонода. Такие озониды были синтезированы фотоокислением дифенилдиазометана в присутствии бензальдегида или ацетальдегида [55—58]:

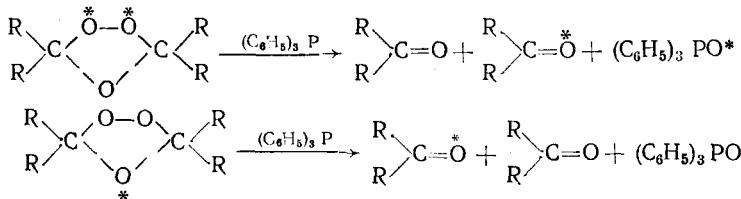


Для анализа распределения метки в озонидах используют молекулярный ион и фрагмент $\text{M}-32^+$ [42, 48, 58]:





Меченные озониды восстанавливали трифенилfosфином. Масс-спектрометрический анализ образовавшегося трифенилfosфиноксида показал, что атака направлена исключительно на пероксидный атом кислорода озонида [58, 59]:



Этот косвенный метод определения положения метки ^{18}O в озонидах оказался наиболее надежным и удобным. С его помощью показано [58], что в случае дизопропилозонида — продукта совместного озонолиза дизопропилэтилена и ^{18}O -изобутиральдегида — метка находится только в эфирном положении, о чем свидетельствовало отсутствие ^{18}O в трифенилfosфиноксиде.

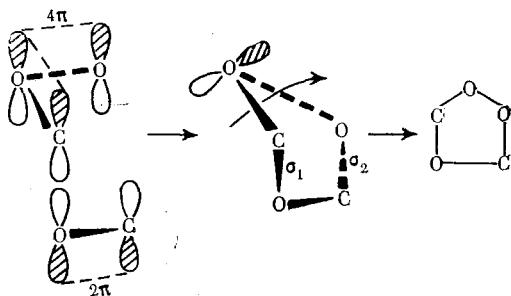
Таким образом, механизм превращения примозонида в 1,2,4-триоксолан через цвиттер-ион следует признать единственно правильным. Механизм Криге подтвержден экспериментально фактом включения изотопной метки ^{18}O при совместном озонолизе олефина и меченого альдегида исключительно в эфирный мостик озонида.

Вместе с тем первоначальный механизм Криге [4] не мог объяснить зависимость соотношения продуктов озонолиза (озонидов, альдегидов и пероксидов) от стереохимии исходных олефинов [60]. Согласно теории Криге, геометрия исходного олефина не должна влиять на состав продукта озонолиза, поскольку из обоих изомеров образуется один и тот же интермедиат. Последующие исследования показали, что озониды могут существовать в *цис*- и *транс*-формах и соотношение изомеров как «собственных», так и «перекрестных» зависит от конфигурации исходного олефина [61, 62].

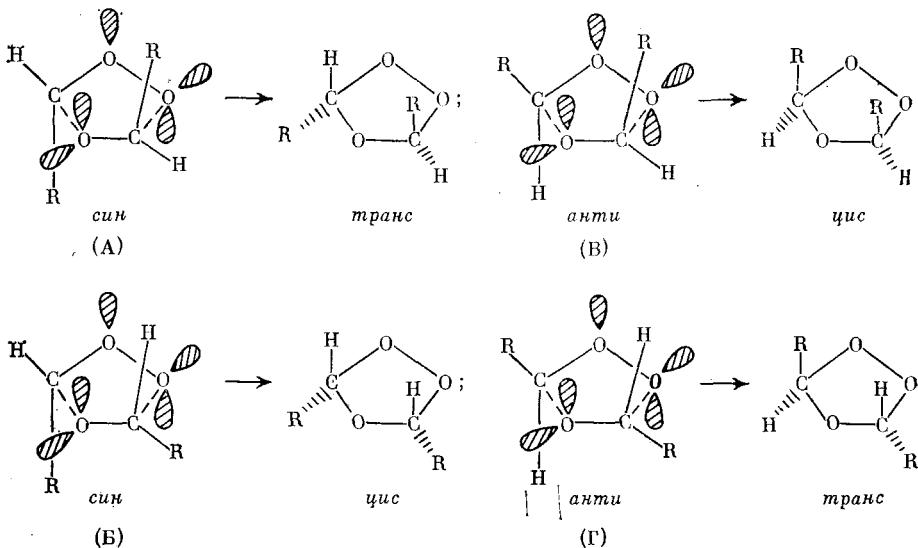
Конфигурация симметричного дизамещенного озонида определяется путем расщепления его на антиподы. Получение оптически активной формы одного из 3,5-дизопропил-1,2,4-триоксолана позволило, например, сделать вывод о *транс*-конфигурации данного изомера [63], поскольку *цис*-изомер является *мезо*-формой и не может быть разделен на антиподы. Конфигурация ряда изомерных озонидов установлена путем их хроматографического расщепления на ацетилцеллюлозе [64, 65]. Соотношение *цис*- и *транс*-озонидов можно установить по спектрам ПМР, если известен спектр каждой из конфигураций.

Для объяснения стереоспецифичности образования озонидов в [66] постулировано существование цвиттер-иона в *син*- и *анти*-конфигурациях, что допускал еще Криге [67]. Развивая эту теорию, Латтимер и сотр. [15] рассмотрели процессы циклораспада примозонида и циклоприсоединения цвиттер-иона к карбонилу с позиции теории Вудворда—Гофмана, согласно которой озон и цвиттер-ион являются изоэлектронными и имеют π -систему из четырех электронов. Соответственно π -системы алкена и карбонильного соединения обладают двумя электронами.

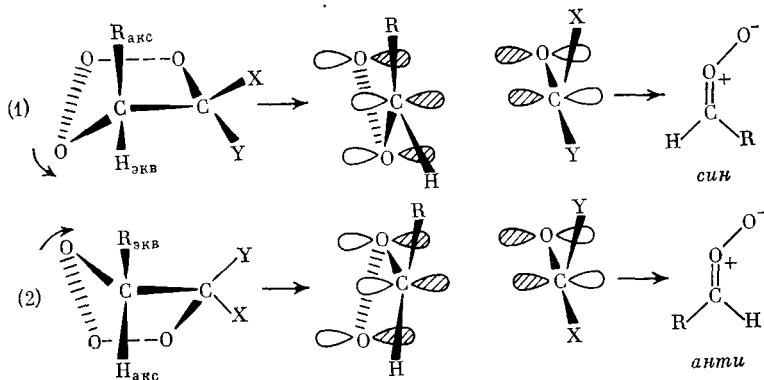
ми. Следовательно, процессы образования первичного и конечного озонидов можно классифицировать как супра,супра присоединение 4π - и 2π -систем, подчиняющееся законам симметрии:



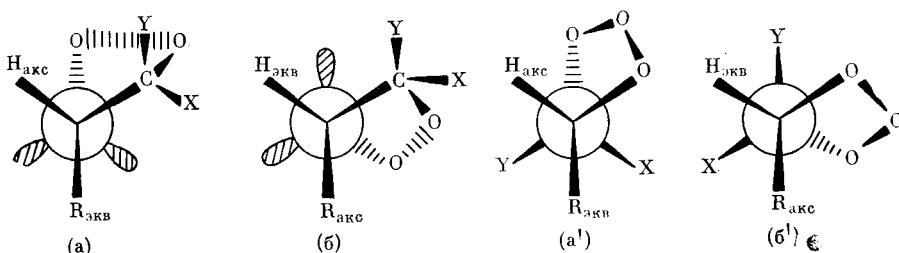
В момент приближения карбонила к *син*-цвиттер-иону заместители R в переходном состоянии могут ориентироваться двумя способами (A) и (B). Переходное состояние (A) приводит к *транс*-, а (B) — к *цис*-озониду. Для *анти*-цвиттер-иона модель переходного состояния (B) дает *цис*-, а (Г) — *транс*-конфигурацию озонода. Очевидно, модели (A) и (B) должны быть предпочтительными, поскольку объемные группы гльдегида в этом случае меньше взаимодействуют со свободной парой электронов на терминальном атоме кислорода цвиттер-иона. Следствием этого является превращение *син*-цвиттер-иона преимущественно в *транс*-, а *анти*-цвиттер-иона — в *цис*-озонид:



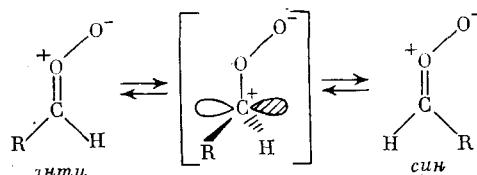
Для распада первичного озонода на цвиттер-ион и карбонил необходимо, чтобы кислород, соседний с атомом углерода, переходящим в цвиттер-ион, вышел из «плоскости» кольца примозонида. Это переходное состояние имеет конформацию конверта с аксиальной (путь 1, ведущий к *син*-цвиттер-иону), либо экваториальной ориентацией заместителя R (путь 2 — к *анти*-цвиттер-иону):



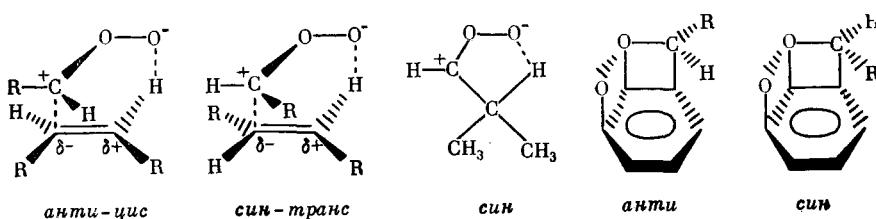
Чтобы определить, какой путь предпочтителен для конкретного олефина, достаточно знать относительную стабильность двух возможных переходных состояний. При такой оценке необходимо учитывать взаимодействия заместителя с кольцом и другим заместителем при соседнем атоме углерода. Эти взаимодействия хорошо видны в проекционных формулах Ньюмена с осьми C—O (формулы а, б) и C—C (формулы а', б'):



Образовавшийся цвиттер-ион, несмотря на короткое время жизни, может изомеризоваться в цвиттер-ион обратной конфигурации [68]:



Известно, что в реакциях окисления органических соединений существенную роль играет специфическая сольватация [69]. Было замечено, что растворитель и олефин могут стабилизировать цвиттер-ион за счет образования водородных связей [70]. Этот эффект подавляется ароматическим углеводородом [68], который способен образовывать комплекс с цвиттер-ионом, предотвращая или замедляя его изомеризацию:



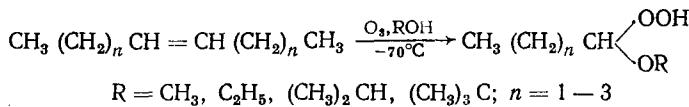
Выявление комплексообразования и равновесного взаимопревращения стереоизомерных карбонилоксидов важно для понимания тонкой структуры цвиттер-иона. Недавно проведенные расчеты [31] показали, что как озон, так и карбонилоксид в основном состоянии являются синглетными бирадикалами. Однако экспериментальные доказательства образования продуктов реакций синглетного бирадикального карбонилоксида отсутствуют. При разложении, например *транс*-ди-*трет*-бутил-1,2,3-триоксолана в кумоле или 4-октене, чувствительных к радикалам, не было обнаружено продуктов радикальных процессов [71]. Не удалось зафиксировать радикалы при контроле термического разложения этого же примозонида с помощью метода ЭПР.

Таким образом, предположение о существовании цвиттер-иона в син- и анти-конфигурациях хорошо объясняет полученные к настоящему времени экспериментальные факты, в том числе стереохимические особенности образования озонидов. Попытки придать основному интермедиату в реакции озонирования олефинов характер синглетного биардикала не нашли строгих экспериментальных подтверждений.

III. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И УСЛОВИЙ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА

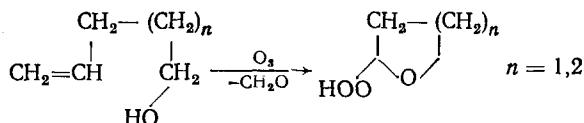
Растворитель оказывает решающее влияние на структуру перекисного продукта озонолиза. При озонировании олефинов в протонодонорных растворителях (спиртах, карбоновых кислотах, воде) цвиттер-ион стабилизируется, как правило, за счет присоединения молекулы растворителя, давая α -замещенные гидропероксиды [11, 16, 72].

Из перекисных продуктов озонолиза симметричных олефинов выделены индивидуальные алcoxигидропероксины [73].



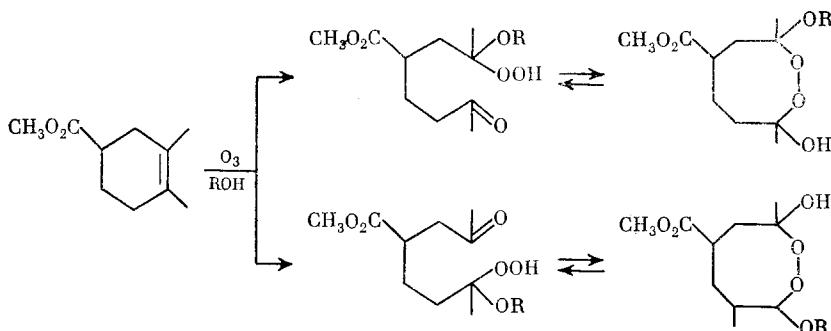
При озонировании *cis*-9-октадецина в различных спиртах (C_4 — C_{16}) и монокарбоновых кислотах (C_2 — C_{18}) или в инертном растворителе, содержащем те же спирты или карбоновые кислоты в эквимолярном количестве, образуются соответствующие α -алкокси- и α -ацилоксигидропероксиды [74]. Озонированием α -олефинов в водном ацетоне получены симметричные α,α' -диоксидиалкилпероксиды [75].

Если протонодонорная группа имеется в самой молекуле олефина, она участвует в стабилизации цвиттер-иона [76]. При ее расположении, благоприятном для образования пяти- или шестичленных циклов, такая стабилизация становится предпочтительной [77]:

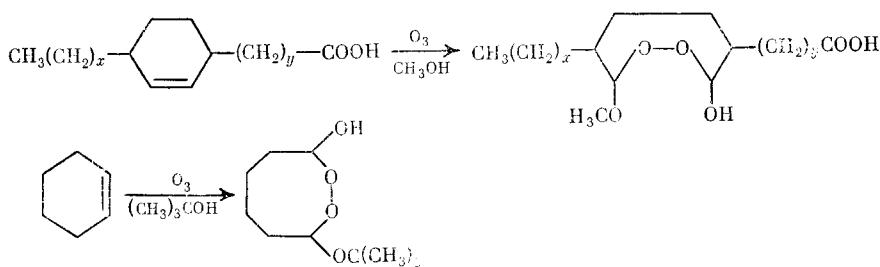


В результате взаимодействия гидропероксидной и формильной групп образуются α,α' -дизамещенные пероксиды. В зависимости от природы олефина продукты этой реакции могут иметь разное строение. Если из линейных олефинов образуются преимущественно мономерные соединения [78], то в случае производных циклогексена главными продуктами реакции являются олигомерные гемиперацетали [79, 80]. Одна-

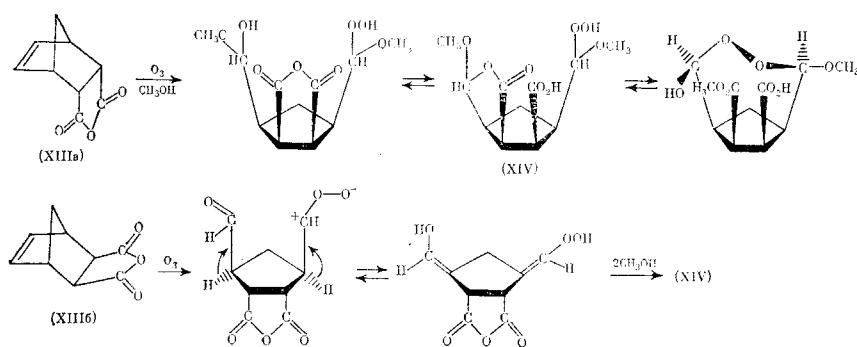
ко из циклогексенов с объемными заместителями образуются мономерные циклические пероксиды [81, 82]:



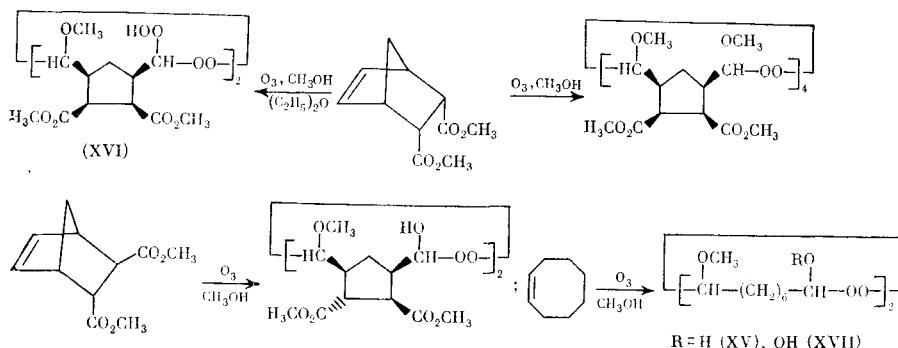
Мономерные α -метоксигидропероксиды получаются при озонировании алкилиден- и бензилиденадамантанов в метаноле [83]. Направление внутримолекулярного взаимодействия гидропероксидной и формильной групп может регулироваться наличием объемных заместителей в соседнем с двойной связью положении [84] или радикалами спирта [81].



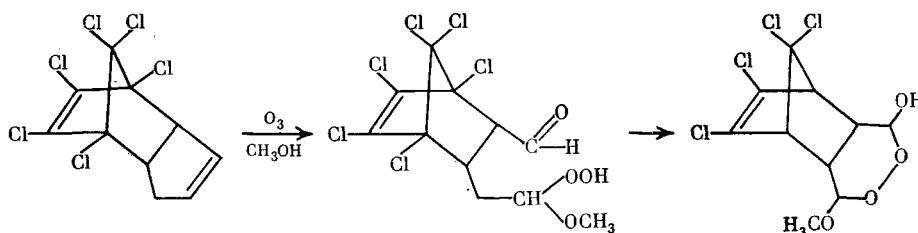
Если формильная и гидропероксидная группы сближены в пространстве, как например в продукте озонолиза норборнена [85], то мономерный гемиперацеталь является главным продуктом реакции, а при озонировании карбоксильпроизводных норборнена получаются исключительно мономерные пероксидные соединения вследствие участия во внутримолекулярном взаимодействии карбоксильных групп [86]. Образование одного и того же пероксидного продукта из *эндо,цис-* и *экзо,цис-*ангидридов (XIII a) и (XIII b) свидетельствует об изомеризации формильных групп:



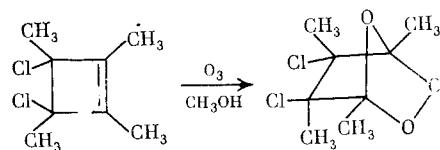
С другой стороны, при озонировании диметиловых эфиров стереоизомерных бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот образуются исключительно олигомерные пероксины, причем на степень олигомеризации влияет стереохимия метоксикарбонильных групп [87]. В случае циклооктена получен циклический *бис*(гемиперацеталь) (XV) [88]. Если озонирование олефинов проводить в растворителе эфирного типа, то образуются перекисные продукты озонолиза (XVI), (XVII) с повышенным содержанием активного кислорода [87, 88]:



Гексахлордициклопентадиен [89] и гексахлорбициклогептадиен вследствие дезактивации атомами хлора одной из кратных связей, атакуются озоном только по незамещенной двойной связи [90].



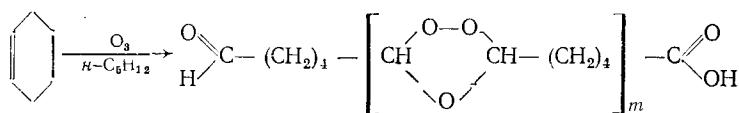
Пространственное влияние может быть столь велико, что при озонировании, например, замещенного циклобутена в метаноле атака цвиттериона растворителем исключается и образуется соответствующий озонид [91]:



Тетрафенилэтилен при озонировании в смеси хлороформа с метанолом вместо ожидаемой метоксигидроперекиси дает бисгидроперекись дифенилметана [92].

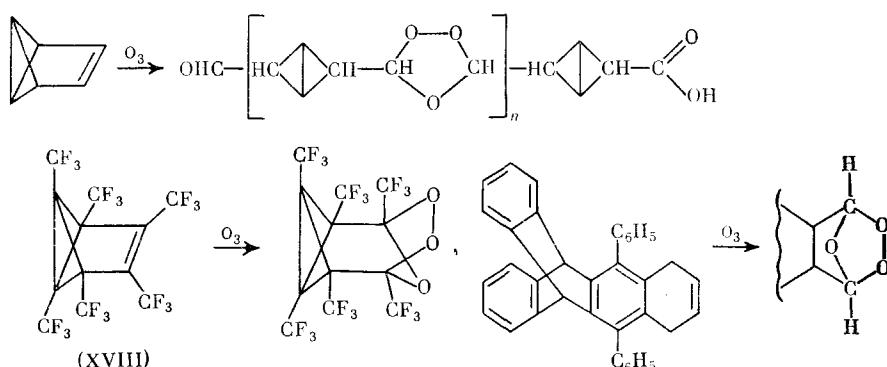
Основными продуктами озонирования ациклических олефинов в инертных растворителях являются мономерные озониды [34, 93], но образуются и олигомерные. Выход последних зависит от полярности растворителя и структуры олефина [34, 94]. Из пространственно незатрудненных шестичленных олефинов получаются почти исключительно

олигомерные продукты [95]:

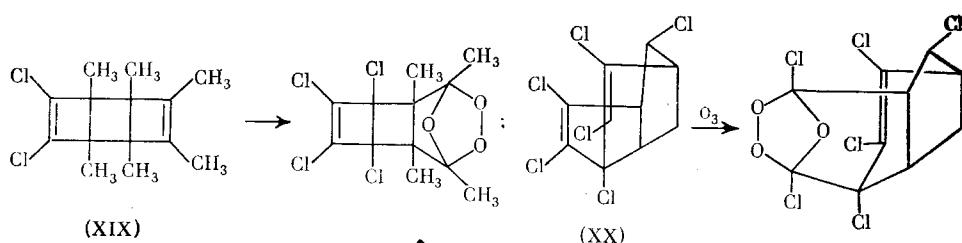


Озонирование циклопентена и циклобутена дает мономерные озониды [18, 96—98], хотя отмечалось образование олигомеров и в этом случае [95].

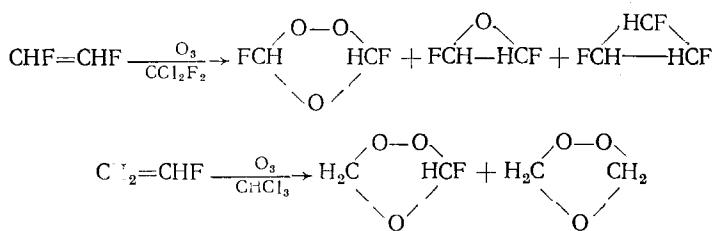
Из гексахлорбицикло[2,2,1]гепта-2,5-диена [90] и бензвалена [99] получаются олигомерные озониды. Однако гекса(трифторометил)производное (XVIII) с хорошим выходом дает мономерный озонид [100]. Из-за стерических причин мономерные озониды образуются также из полиядерных гидроароматических углеводородов [101].



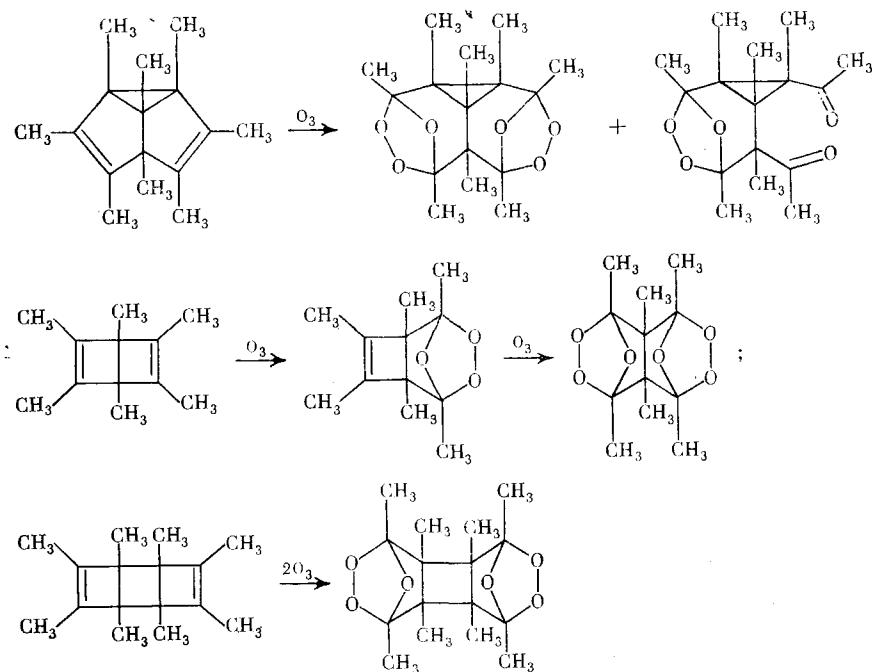
При наличии (например в соединении (XIX)) двойных связей с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями атакуется связь с большей электронной плотностью [89]. В полициклическом соединении (XX) была проозонирована одна из хлорзамещенных двойных связей [102].



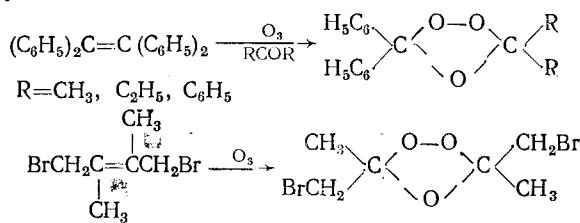
Озонирование *цис*- и *транс*-1,2-дифторэтиленов дает смесь озонида (30%), эпоксида (15%) и трифтормоноклонаропропана (0,4%) [103], тогда как из фторэтилена образуется смесь озонидов [104]:



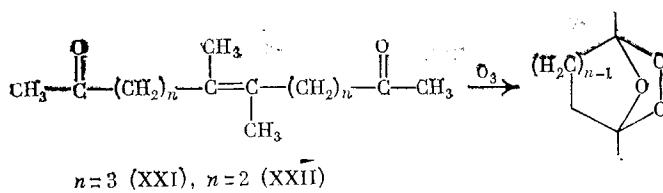
При озонировании октаметилсемибульвалена [96, 105], гексаметилбисцикло[2,2,0]гексадиена-2,5 [106] и октаметилтрициклооктадиена [107] получаются соответствующие диозониды:



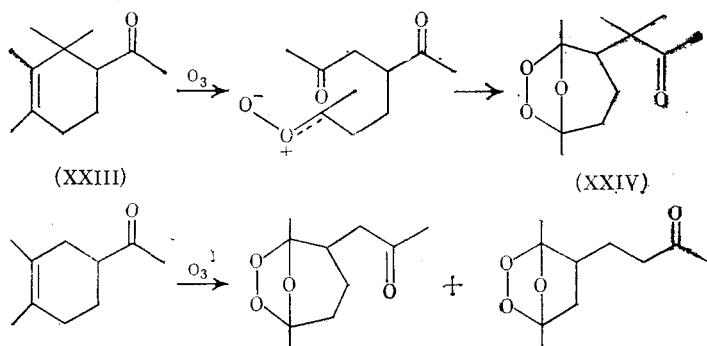
Озонированием соответственно замещенных олефинов в избытке кетона синтезированы три- [108] и тетразамещенные [109] «перекрестные» озониды. Если возникающая при расщеплении олефина кетогруппа активирована электроотрицательным заместителем, то с высоким выходом образуются «собственные» озониды [110].



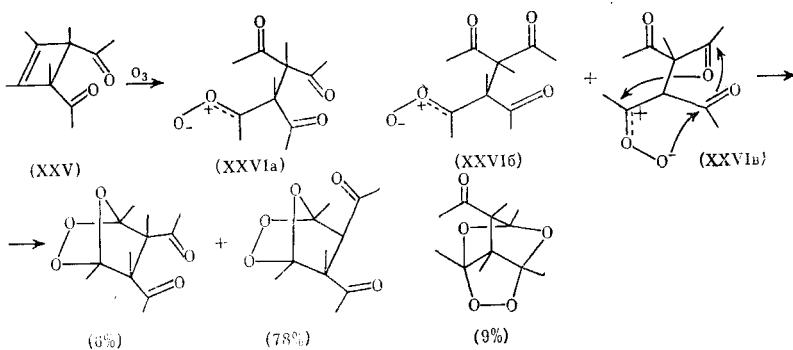
В случае, если в молекуле олефина присутствует кетогруппа, имеет место конкуренция внутри- и межмолекулярных реакций. Так, при озонировании дикетоалкенов (XXI), (XXII) внутримолекулярная реакция цвиттер-иона преобладает, и с хорошими выходами образуются озониды диметилцикlopентена и -цикlobутена соответственно [111]:



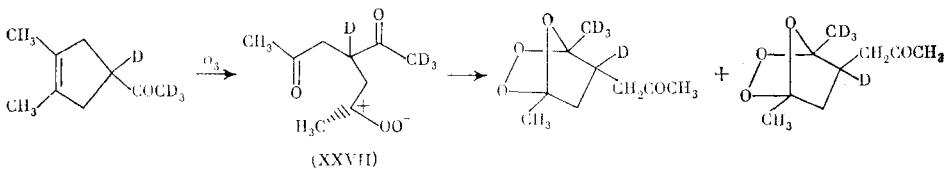
При озонировании кетоциклоолеинов наблюдается внутримолекулярная конкуренция двух карбонильных групп. Из-за стерических препятствий со стороны геминальных метильных групп в случае «кетона Даллакера» (XXIII) образуется лишь озонид замещенного циклопентена (XXIV); в отсутствие этих метильных групп получаются соответствующие озониды и циклопентена, и циклобутена [112]:



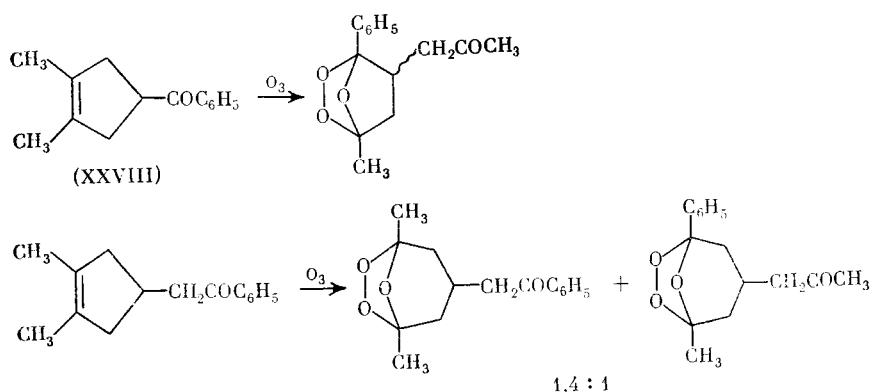
Цвиттер-ион, образующийся при озонировании симметрично замещенного циклобутена (XXV), может иметь разные конформации (XXVIa—b), что приводит соответственно к трем продуктам [113]:



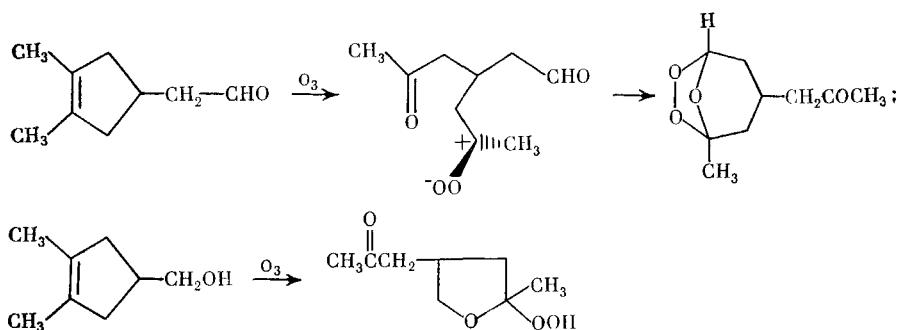
В молекуле цвиттер-иона (XXVII), имеющего две ацетильные группы, взаимодействие происходит с ближайшей, поскольку это ведет к более устойчивому озониду циклобутена [26]:



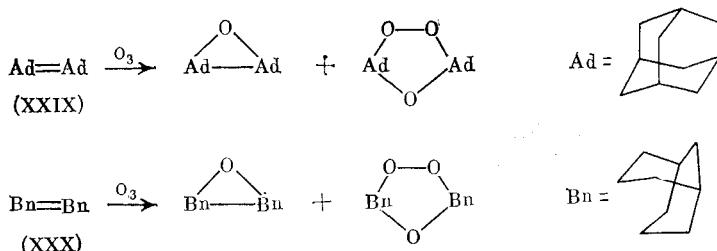
По этой же причине при озонировании соединения (XXVIII) предпочтительно протекает реакция цвиттер-иона с бензоильной, а не с более активной ацетильной группой. Если карбонильные группы находятся в равном положении, то проявляется большая активность ацетильной группы [26].



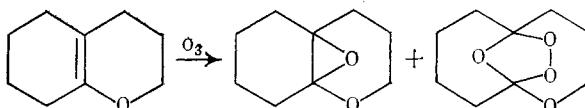
При наличии формильной или гидроксильной групп цвиттер-ион реагирует с ними, а не с ацетильной группой [26]:



В случае стерически затрудненных олефинов наряду с озонидами образуются эпоксиды. При озонировании алkenов (XXIX), (XXX) даже в присутствии метанола вместо ожидаемых метоксигидропероксидов образуются преимущественно соответствующие эпоксиды [114]:

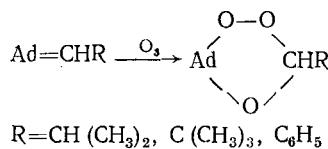


Аналогичная картина наблюдается при озонировании тетрагидрохромона [115]:

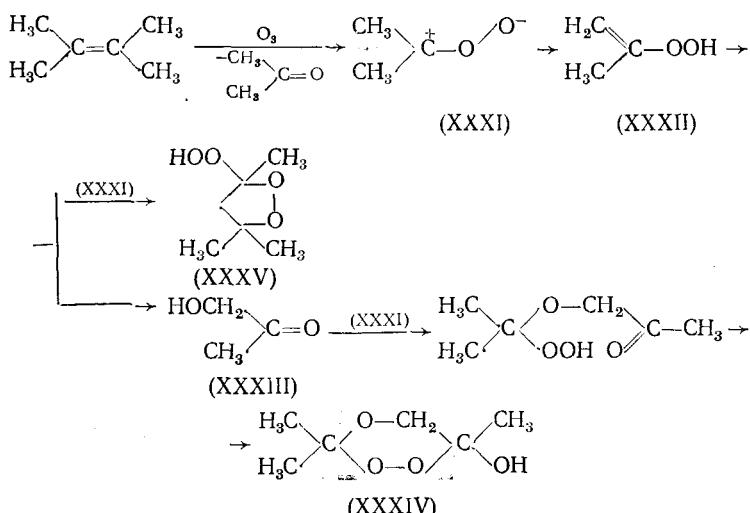


Пространственные затруднения могут быть настолько значительными, что двойная связь становится инертной по отношению к озону.

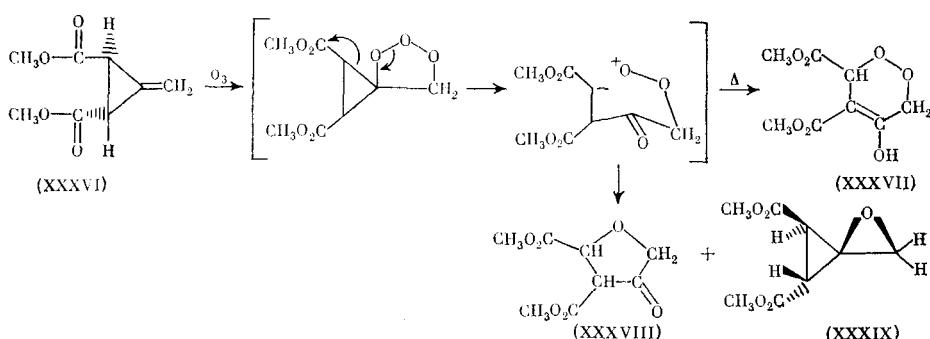
Так, если изопропил-, *трет*-бутил- и фенилметиленадаманты нормально образуют озониды, то замена винильного атома водорода на *трет*-бутильную или фенильную группы делают эти соединения стойкими к озону [114]:



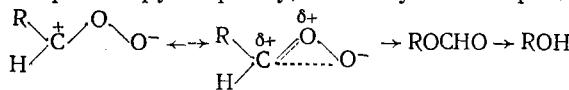
Некоторые цвиттер-ионы могут стабилизироваться за счет изомеризации или перегруппировки, что приводит к аномальным пероксидным или непероксидным продуктам озонолиза. Так, образующийся при озонировании тетраметилэтилена цвиттер-ион (XXXI) изомеризуется в α -оксикетон (XXXIII) через винильный гидропероксид (XXXII). В результате получается шестичленный триоксан (XXXIV) [109] или циклический гидропероксид (XXXV) [116]:



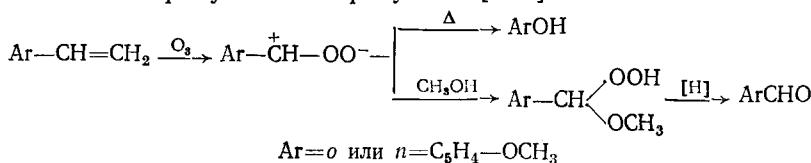
Аномальным путем озонируется эфир кислоты Фейста (XXXVI), превращаясь в смесь соединений (XXXVII) — (XXXIX). Как видно, пероксид (XXXVII) является продуктом изомеризации цвиттер-иона [117]:



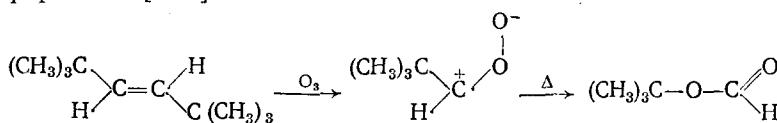
Аномальные продукты озонолиза обычно обнаруживаются, если цвиттер-ион содержит группировку, склонную к миграции [16]:



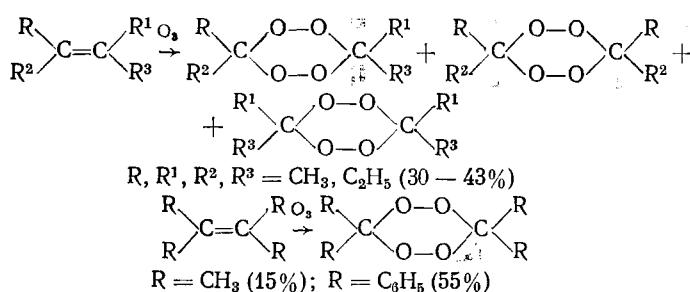
Такая перегруппировка характерна для цвиттер-ионов, генерируемых из замещенных стиролов [118]. Если же цвиттер-ион связывать метанолом, то аномальные продукты не образуются [119]:



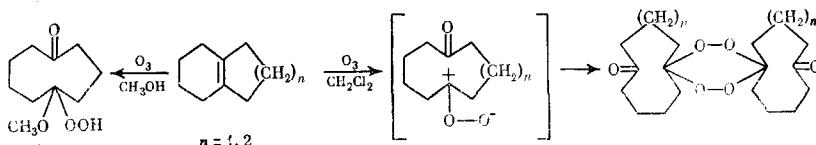
Алкильные группы значительно менее склонны к миграции. При озонировании даже транс-ди-трет-бутилэтилена образуется лишь 5% трет-бутилформиата [118].



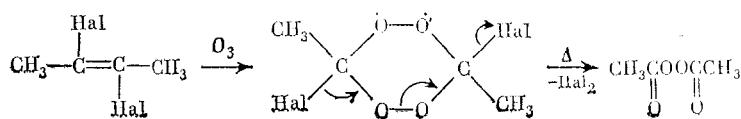
При проведении реакции в инертных растворителях наряду с озонидами нередко отмечается образование димерных и олигомерных пероксидов [32, 110, 120]. Выход этих соединений в сильной степени зависит от строения олефина. Так, если при озонировании α -олефинов образуются следы димерных пероксидов [11, 16], то из тетразамещенных этиленов нормальные и перекрестные димерные пероксиды получаются с выходом от 15 до 55% [121].



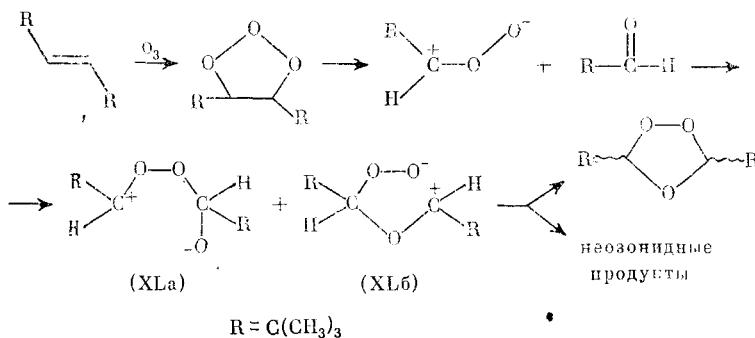
Димеризация цвиттер-ионов из 4,5,6,7-тетрагидроиндана [122] и 9,10-окталина [123] приводит к соответствующим циклическим дипероксидам. Димеризация не происходит, если озонирование проводить в метаноле [122]:



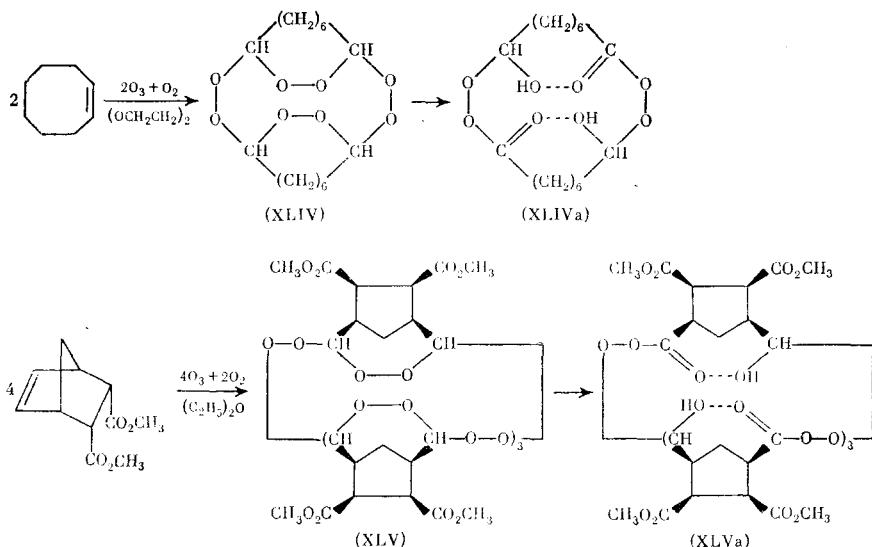
Из транс-2,3-дибром-2-бутена получается диацетилпероксид, вероятно, через промежуточный циклический дипероксид [124]. В случае ди-хлорпроизводного выделен кристаллический димерный α -хлорпероксид [125]:



Влияние природы растворителя на образование озонидов детально исследовано на примере *транс*-ди-*трет*-бутилэтилена [71]. Показано, что озонид образуется только в неполярных растворителях (углеводородах), тогда как в хлористом метилене, трихлорфторметане, ацетоне, этилацетате он вообще не образуется. Озонирование в диэтиловом эфире при -75° не дает озонида, но при более низкой температуре (-90°) удается получить озонид с выходом 25 %. Добавка постороннего альдегида приводит к уменьшению выхода как нормального, так и «перекрестного» озонидов. Эти результаты были объяснены ступенчатой рекомбинацией цвиттер-иона и альдегида. В неполярном растворителе интермедиат (XL_a) [71] или (XL_b) [126] циклизуется в озонид, тогда как полярный растворитель сольватирует его, увеличивая время жизни и вероятность побочных процессов (реакции с карбонилоксидом, альдегидом, полимеризация) [71]:



Сольватированный полярным эфирным растворителем олигомерный интермедиат типа (XL_a) или (XL_b) может подвергнуться дальнейшему окислению, что приводит при озонировании циклических олефинов к перекисным продуктам озонолиза (XLIV), (XLV) [88, 127], которые изомеризуются в α -оксиперэфиры (XLIVa), (XLVa):

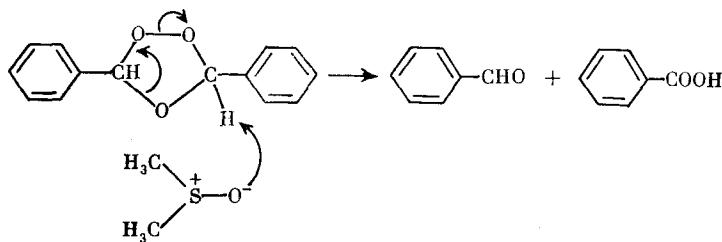


IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА

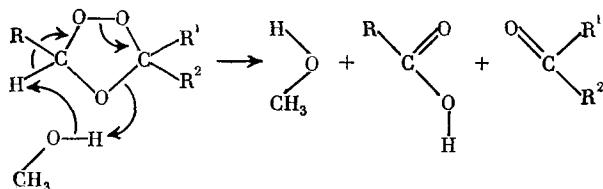
При озонировании олефинов достигается степень окисления, промежуточная между альдегидом и карбоновой кислотой. Превращения озонидов и других перекисных продуктов озонолиза можно разделить на два типа: протекающие без изменения достигнутой степени окисления (реакции расщепления) и с ее изменением (реакции окисления и восстановления).

Направление распада перекисных соединений существенно зависит от природы растворителя [69]. На реакции гидролиза, сольволиза, алкоголиза и ацидолиза оказывает влияние также кислотность среды.

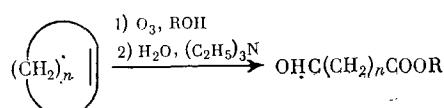
Обычными продуктами расщепления озонидов являются соответствующие альдегиды и карбоновые кислоты [16, 34]. В водной среде озониды расщепляются с трудом [16]. Однако под влиянием сильно сольватирующих растворителей (диметилсульфоксида, диметилформамида, аминов) фрагментация озонида стильбена протекает быстро и количественно [128]:



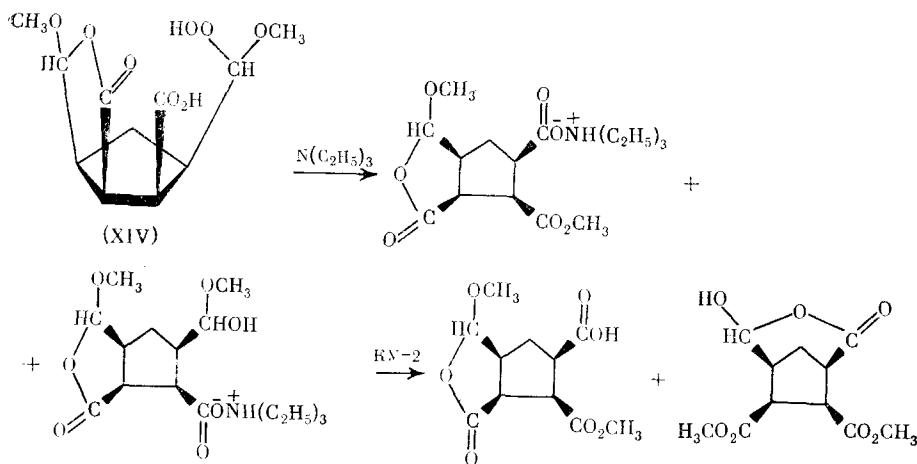
В метаноле и бензиловом спирте скорость фрагментации озонидов существенно выше, чем в бензоле, диизопропиловом эфире, диоксане тетрагидрофуране [65, 129]. Сольволовиз озонидов протекает с одинаковой скоростью в нейтральной и слабокислой средах; в щелочном растворе процесс ускоряется. Изотопный эффект, наблюдавшийся при метанолизе дейтерированных озонидов [65], свидетельствует о том, что стадия отщепления протона от триоксоланового цикла является определяющей скоростью процесса. Исключительная роль спирта во фрагментации озонидов объясняется тем, что он является одновременно и «основанием», и «кислотой» [65]:



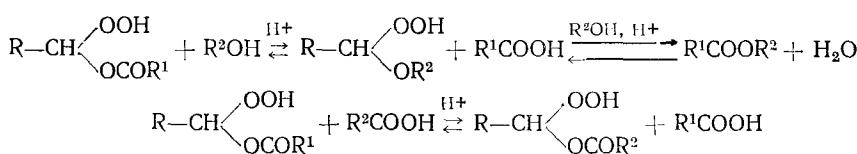
α -Замещенные гидропероксиды расщепляются легче озонидов [130]. Так, гидролиз алcoxигидропероксидов из циклических олефинов дает эфиры соответствующих ω -формилкарбоновых кислот с выходом 85% [131]:



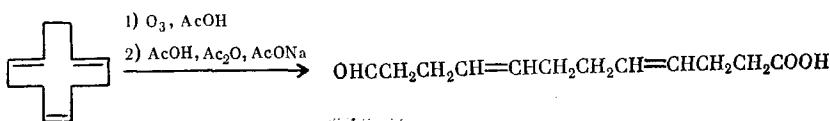
Изомеризация гидропероксидной группировки в карбоксилатную наблюдалась при взаимодействии пероксида (XIV) с триэтиламином [86]:



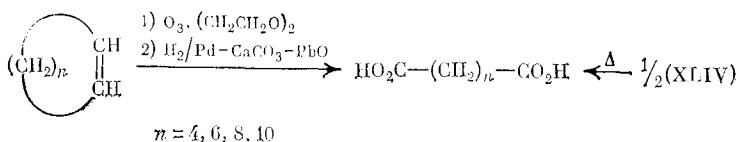
α -Ацилоксигидропероксиды подвергаются переэтерификации [132]:



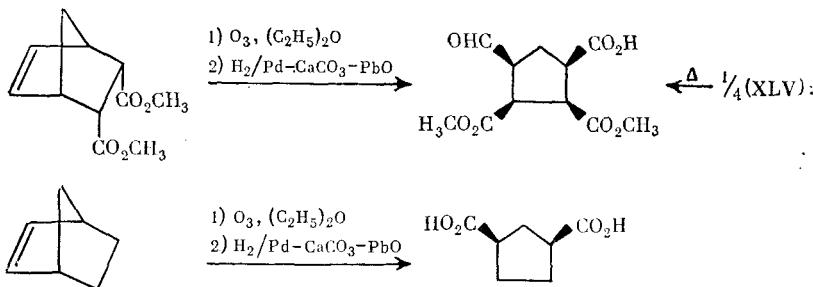
Ацидолиз продукта дозированного озонолиза циклических полиолефинов в уксусной кислоте приводит к ненасыщенным ω -формилкарбоновым кислотам [133]:



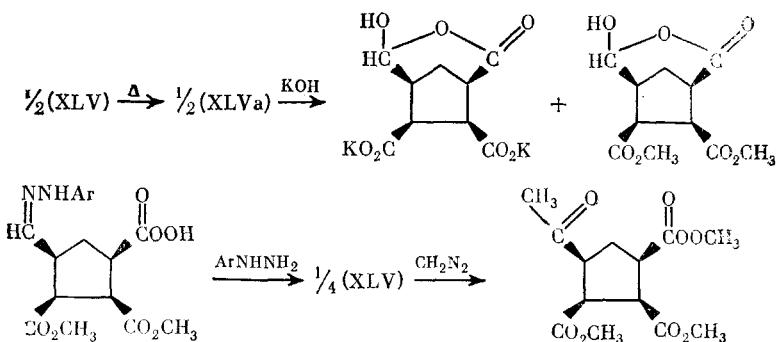
Изомеризация и расщепление обогащенных активным кислородом пероксидов, образующихся при озонировании циклоолефинов в эфирных растворителях [88], приводят к соответствующим α,ω -дикарбоновым кислотам, что представляет собой новый метод синтеза карбоновых кислот, не требующий стадии доокисления после озонирования [134—136]:



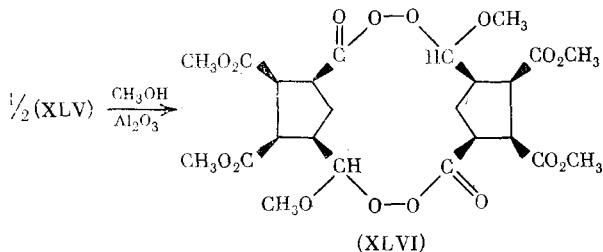
Фрагментация пероксида (XLV) дает соответствующую формилкарбоновую кислоту, тогда как при озонолизе 2-норборнена в эфирном растворителе образуется *cis*-1,3-цикlopентандикарбоновая кислота [127].



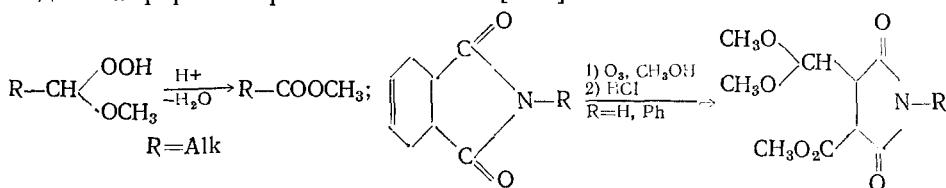
Фрагментация пероксида (XLV) протекает также в щелочном растворе, а при взаимодействии его с диазометаном или 2,4-динитрофенилгидразином образуются перкислотные группы [127]:



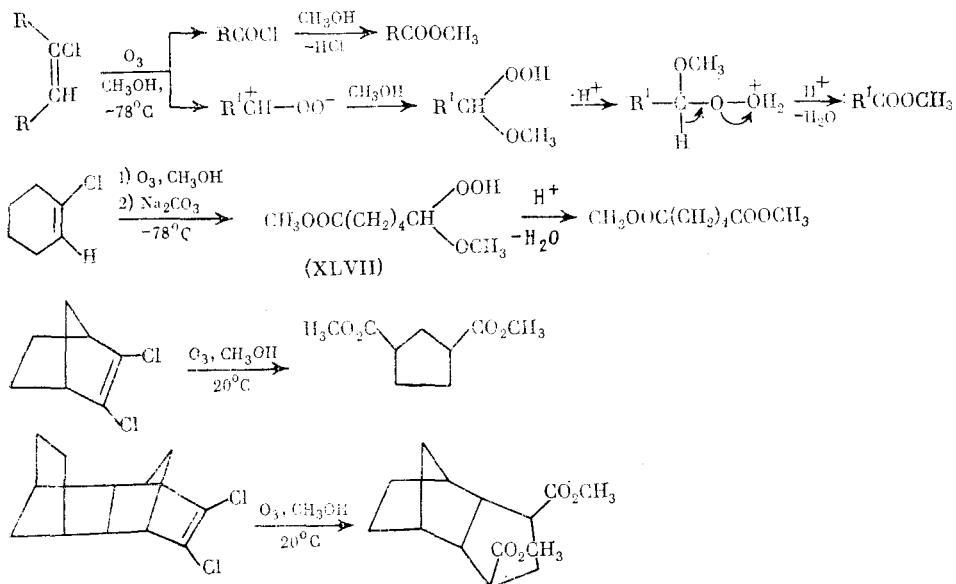
При элюировании метанолом с окисью алюминия тетрамерный пероксид (XLV) превращается [127] в димерный α -метоксиперэфир (XLVI):



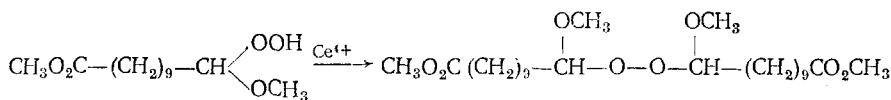
Алcoxигидропероксиды из тризамещенных и несимметрично дизамещенных олефинов быстро гидролизуются в соответствующие кетоны и спирты [137]. Пероксиды из симметрично дизамещенных олефинов в этих условиях не дают с хорошим выходом альдегидов. Обработкой хлористым водородом метоксигидропероксиды количественно превращают в метиловые эфиры соответствующих карбоновых кислот [138]. Из некоторых циклических олефинов в этих условиях получены производные ω -формилкарбоновых кислот [139]:



Образующиеся при озонировании хлоролефинов в метаноле пероксины легко разлагаются, превращаясь в соответствующие метилкарбоксилаты. Нейтрализацией выделяющегося хлористого водорода удается сохранить метоксигидропероксид (XLVII) [138, 140]:

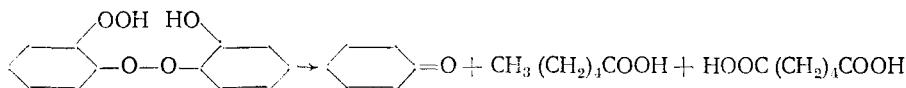


Окисление α -алоксигидропероксидов церийаммонийнитратом приводит к кристаллическим бис(алкокси)пероксидам [129]:

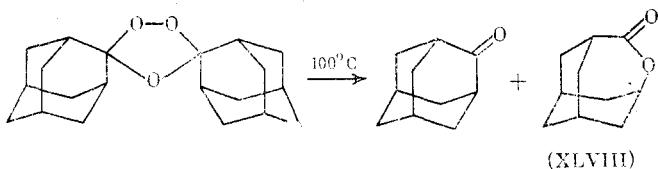


Как и в случае гидролиза, основными продуктами термического распада озонидов являются соответствующие альдегиды и карбоновые кислоты [1, 11, 141].

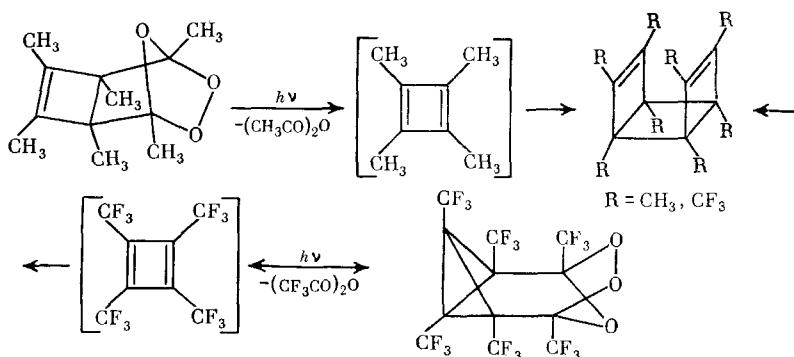
Нагревание в кипящем толуоле α -окси- α -гидропероксициклогексилипероксида дает преимущественно циклогексанон (25%) и с меньшим выходом капроновую (8%) и адипиновую (4%) кислоты [28]:



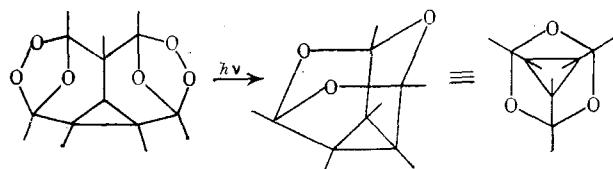
Термическое, а в последнее время и фотохимическое расщепление озонидов стало перспективным направлением в органическом синтезе [142]. Так при термолизе [96, 142] озонада бис-адамантиленда образуются адамантанон и лактон (XLVIII) [114]:



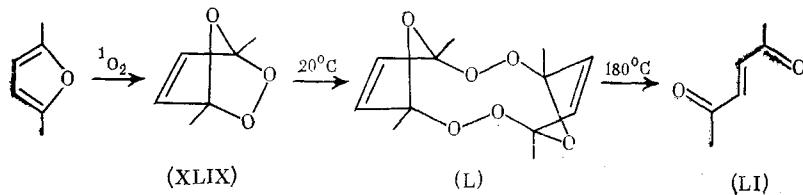
Фотолизmonoозонидов гексаметилбензола Дьюара [143] и гексакис(трифторметил)бензвалена [100] приводит к син-димерам тетраметил- и тетракис(трифторметил)циклобутадиена:



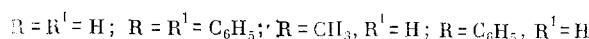
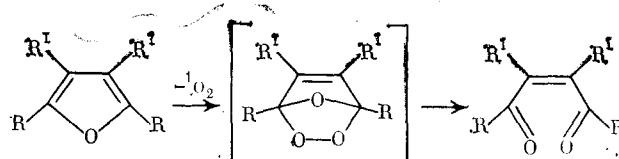
Фотолиз диозонида октаметилсемибульвалена дает трикеталь нового типа [103]:



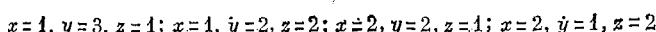
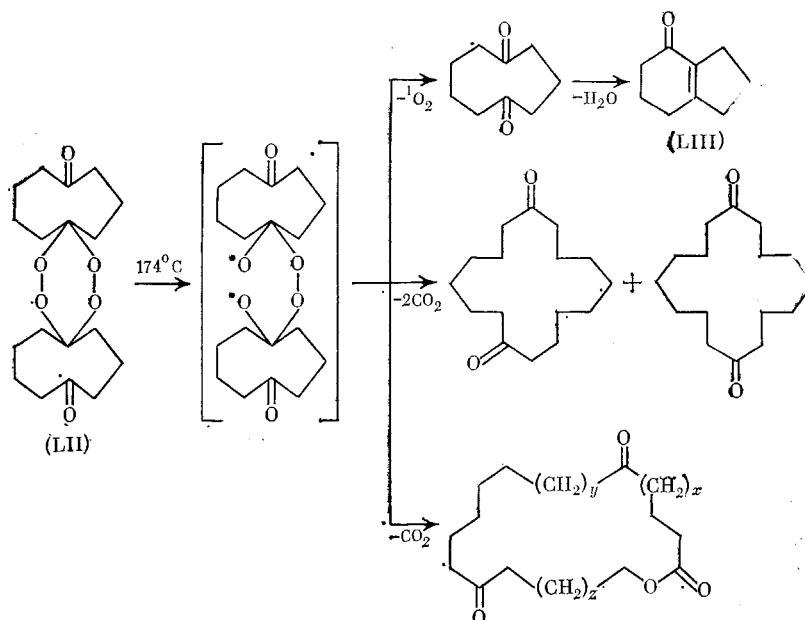
Как известно, озониды могут быть синтезированы не только озонированием олефинов [120]. Особый интерес представляет метод окисления производных фурана синглетным кислородом [144], который легко получается, например, из аддукта озона с трифенилfosфитом [145, 146] или с некоторыми другими соединениями [147]. В результате $[4+2]$ -циклоприсоединения образуются monoозониды замещенных циклобутадиенов [142]. Так, при фотоокислении 2,5-диметилфурана получается озонид (XLIX), переходящий при комнатной температуре в устойчивый димер (L), который разлагается лишь при высокой температуре, превращаясь в дион (LI) [144]:



Фотоокисление замещенных фуранов может рассматриваться как общий метод синтеза *cis*-диацилированных олефинов [142]:



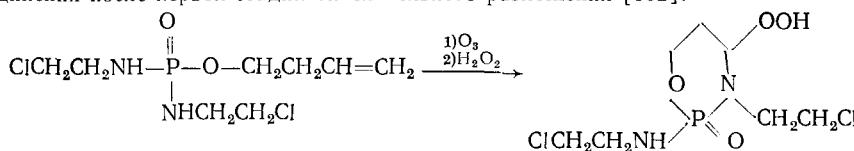
Термолиз и фотолиз циклических ди- и трипероксидов рассмотрен в обзорах [142, 148]. Такие пероксиды синтезируют обычно взаимодействием циклоалканонов с перекисью водорода [149]. В процессе озонолиза некоторых олефинов они образуются вследствие димеризации цвяттер-иона. Термическая или фотохимическая фрагментация циклических дипероксидов приводит к карбоцикленам, лактонам и циклическим кетонам [142]. Так, дипероксид (LII), полученный озонолизом 4,5,6,7-тетрагидроиндана, при нагревании в кипящем декане превращается в 1,5-циклоонандинон (18%), циклизующийся в соединение (LIII) в процессе выделения, смесь 1,8- и 1,9-циклогексадекандионов (50%) и четырех изомерных дикетогептадеканолов (16%) [122]:



Превращения перекисных продуктов озонолиза под действием окислителей или восстановителей широко используются в препаративном органическом синтезе [16, 34, 150] и уже нашли применение в промышленной технологии [1, 151]. Окислительное разложение перекисных продуктов озонолиза протекает в две стадии: собственно окисление и термическое разложение пероксидов. При синтезе карбоновых кислот обе стадии совмещены или условно разделены по температурному режиму².

Окислительное разложение происходит при действии кислорода при повышенной температуре. В этом случае применяют инициаторы или катализаторы окисления (озон, соединения металлов переменной валентности [1, 16, 153—159], соли минеральных кислот в полярных аprotонных растворителях [160], аминокислоты [161]). В качестве окис-

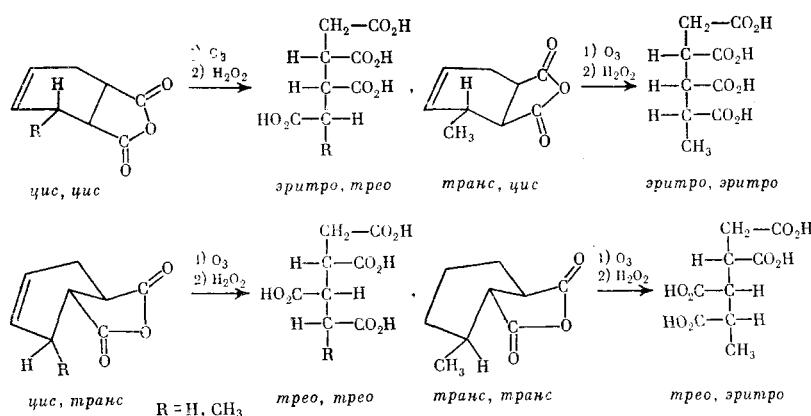
² В случае озонолиза алкениловых эфиров фосфадиамидов выделены пероксидные соединения после первой стадии окислительного разложения [152]:



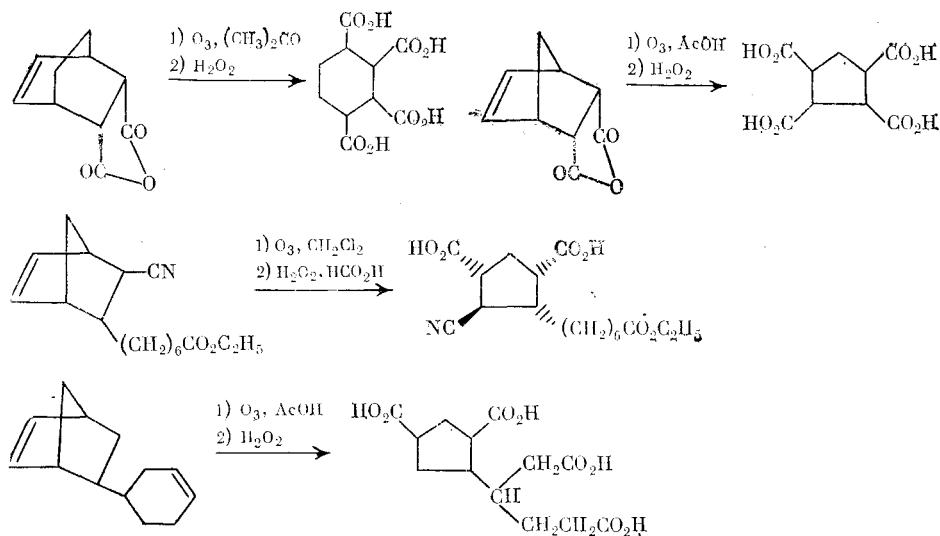
лителей используют сусpenзию окиси серебра в щелочном растворе [1, 34, 35], марганцевокислый калий [162], хромовую [163] и азотную [164] кислоты. Однако наиболее удобным и широко используемым реагентом является перекись водорода, обычно применяемая в смеси с муравьиной или уксусной кислотами [1, 35, 150, 165—167]. Особое внимание исследователей было уделено синтезу алифатических α,ω -дикарбоновых кислот [168, 169], представляющих наибольший практический интерес [1, 170, 171]. Разработаны методы, совмещающие стадии озонирования и окисления [1, 35, 172].

Озонолитический синтез поликарбоновых кислот и других полифункциональных соединений исследован в меньшей степени. При наличии в молекуле нескольких функциональных групп имеет место их взаимодействие, осложняющее окислительное разложение. В связи с этим при озонолизе циклических полиенов или циклоолефинов, содержащих функциональные группы, используют катализаторы, повышающие селективность процесса.

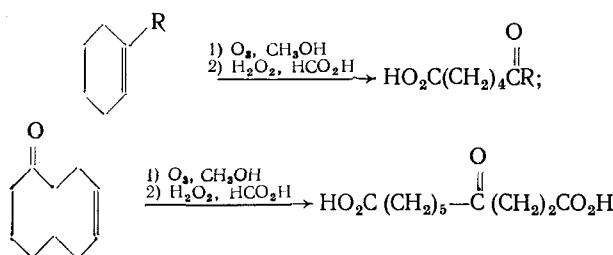
Озонолизом стереоизомерных Δ^4 -тетрагидро- и 3-метил- Δ^4 -тетрагидрофталевых кислот [173] синтезированы изомерные 1,2,3,4-бутан-[174—176] и -пентантетракарбоновые кислоты [177, 178]:



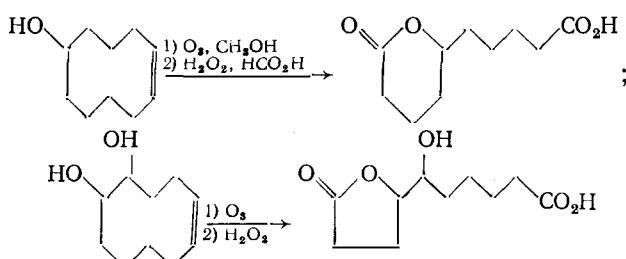
Из производных бициклических олефинов получены циклические поликарбоновые кислоты [179—181], а из алкенилциклогексенов — трикарбоновые кислоты [182]:



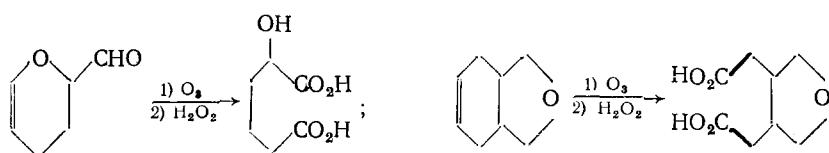
При окислительном озонолизе 1-алкилциклоалкенов [183] и циклоалкенонов [184] получены кетокарбоновые и кетодикарбоновые кислоты соответственно:



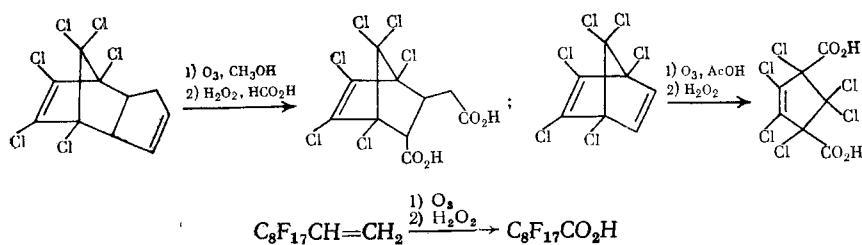
Озонолиз циклоолеинов, содержащих гидроксильную группу, привел к лактонам, гидролиз которых представляет путь к получению оксидикарбоновых кислот [185, 186]:



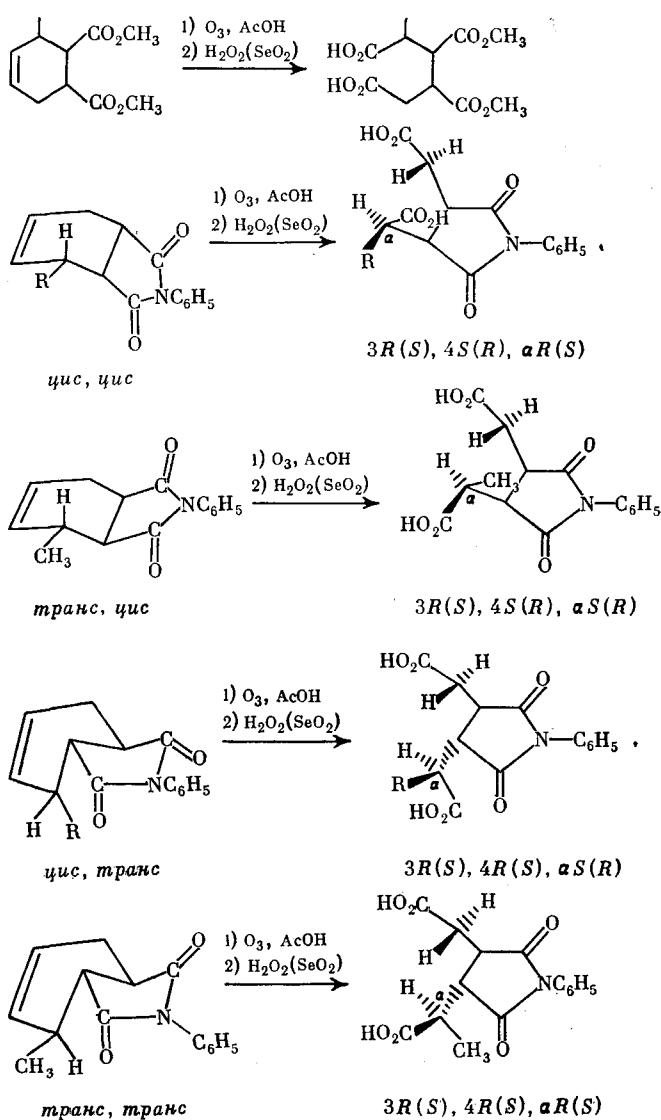
Из димера акролеина получена α -оксидикарбоновая кислота [187], а из циклоалкена, конденсированного с гетероциклом, производные тетрагидрофурана [188]:



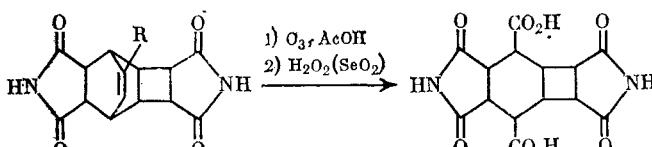
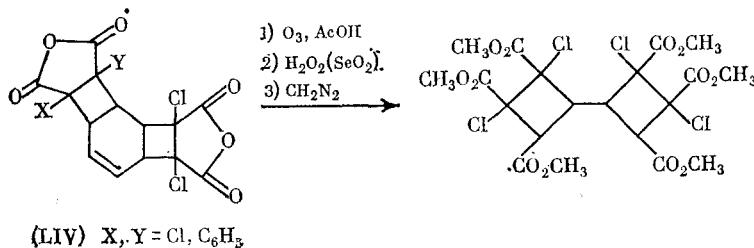
С целью синтеза полихлорированных [89, 90, 189] и -фторированных [190] ди- и монокарбоновых кислот озонировали соответствующие галогенпроизводные олефинов:



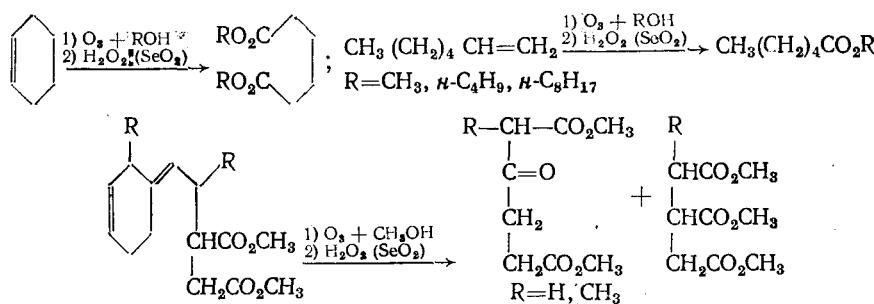
Окислительное разложение перекисных продуктов озонолиза, осуществляемое действием перекиси водорода, можно ускорить с помощью двуокиси селена [191—193], в присутствии которой процесс протекает в более мягких условиях с высокой селективностью. Это позволяет повысить на 10—30% выход и увеличить чистоту алифатических поликарбоновых кислот. Так, из диметилового эфира и стереоизомерных N-фенилимидов Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты и ее 3-метилзамещенного синтезированы 2,3-диметиловый эфир 1,2,3,4-пентанитетракарбоновой кислоты [191—193] и соответствующие стереоизомерные 3,4-дизамещенные N-фенилпирролидин-2,5-дионы [194—196]:



Применение двуокиси селена позволило успешно провести озонолиз поликлинических соединений (LIV), (LV) [197, 198]:

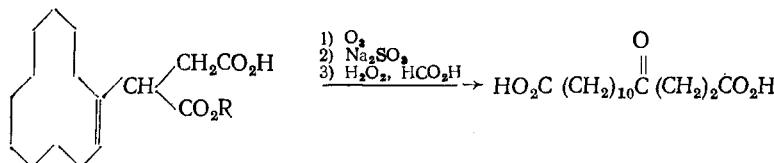


Окислительное разложение перекисных продуктов озонолиза олефинов в соответствующих спиртах привело к образованию эфиров карбоновых кислот [193, 199, 200]:



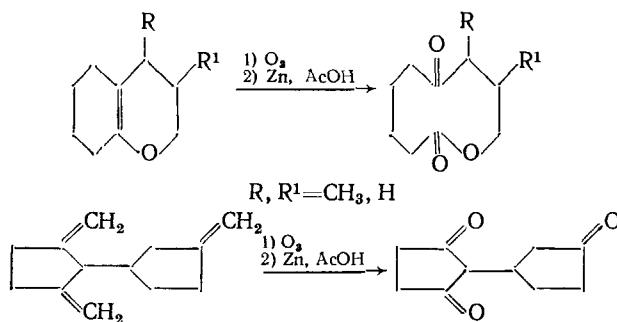
Окислительным озонолизом с участием пиридина сополимеры бутадиена с изобутиленом [150, 201, 202] и стиролом [203] превращены в соответствующие олигомеры с концевыми карбоксильными группами. Катализированным двуокисью селена окислительным разложением перекисного продукта озонолиза регулярного бутадиенстирольного каучука синтезирована 3-фенилдипиновая кислота [204, 205].

Иногда для облегчения окислительного разложения перекисные продукты озонолиза предварительно восстанавливают [206]:

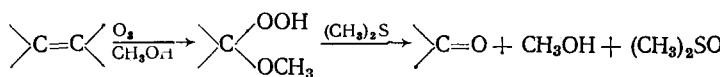


Разнообразные восстановители, применяющиеся для превращения перекисных продуктов озонолиза в альдегиды и кетоны, приведены в обзорах [16, 34, 207]. Из традиционных реагентов в последние годы использовали бисульфит натрия [208], закисные соли металлов [209—211], иодиды щелочных металлов [212], тиосульфат натрия [213, 214]. Из неорганических восстановителей чаще пользовались цинковой пылью [215—219], например при восстановительном озонолизе произ-

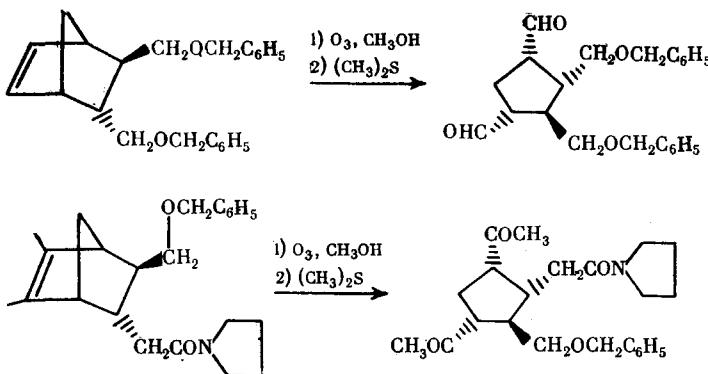
водных тетрагидрохромона [220] и циклоолигомеров аллена [221]:



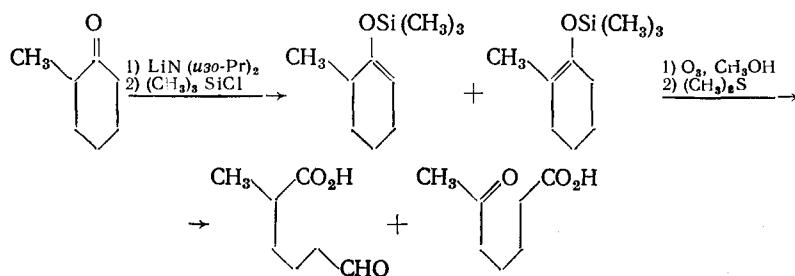
В последние годы все шире используются органические восстановители. Для алкоксигидропероксидов применяли диметилсульфид [222—224], иногда другие диалкилсульфиды или тиацикланы [225, 226]:

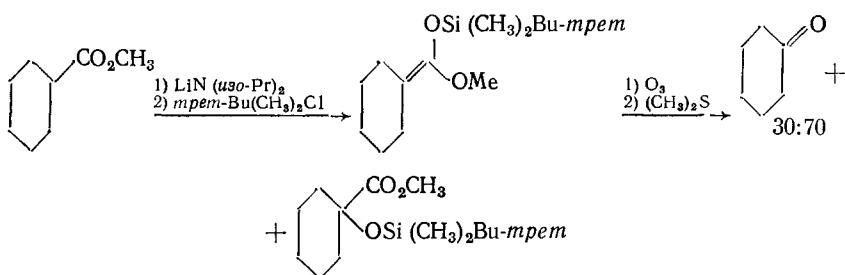


Диметилсульфид вошел в практику тонкого органического синтеза [227—230], например при синтезе полуупродуктов для простагландинов [231, 232]:

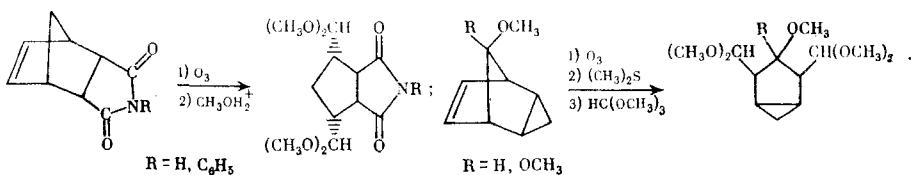


Интересное применение озонолиз нашел для расщепления кетонов и карбоновых кислот через триметилсилиловые эфиры их енольной формы [233]:

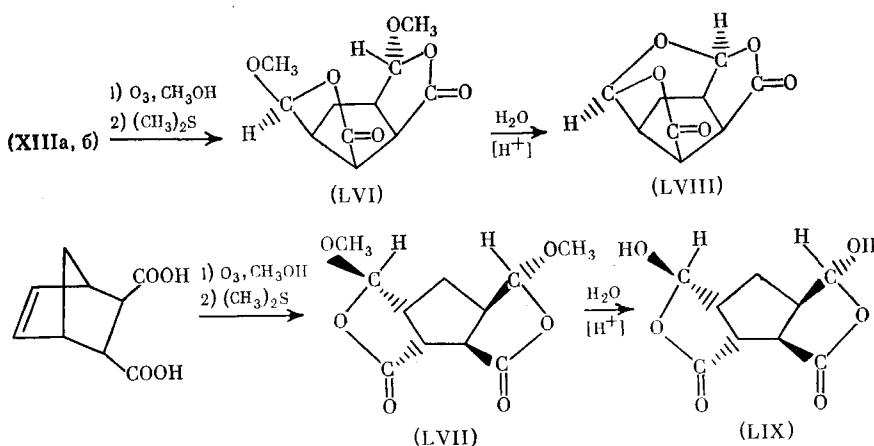




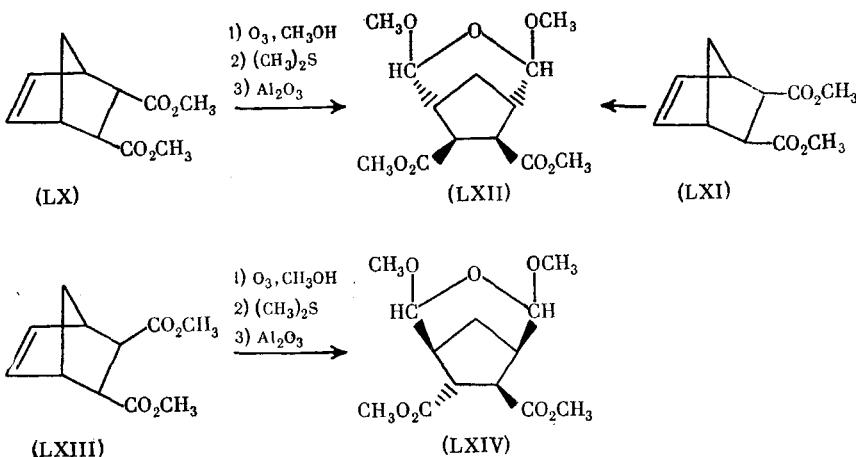
Альдегиды иногда удобнее выделять в виде ацеталей [139, 234—236]:



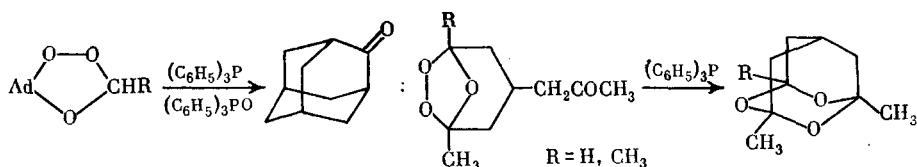
Под действием диметилсульфида перекисные продукты озонолиза эндо-, цис- и экзо-циклоангиридов (XIII a , б) дают один и тот же син-3,5-бис(метоксиметил)дилактон (LVI), а из эндо-, экзо-дикислоты в аналогичных условиях образуется анти-изомер (LVII) [237]. В присутствии воды как перекисные продукты озонолиза, так и дилактоны (LVI), (LVII) превращаются в кислородсодержащие полигетероциклические соединения (LVIII), (LIX) соответственно [86, 237]:



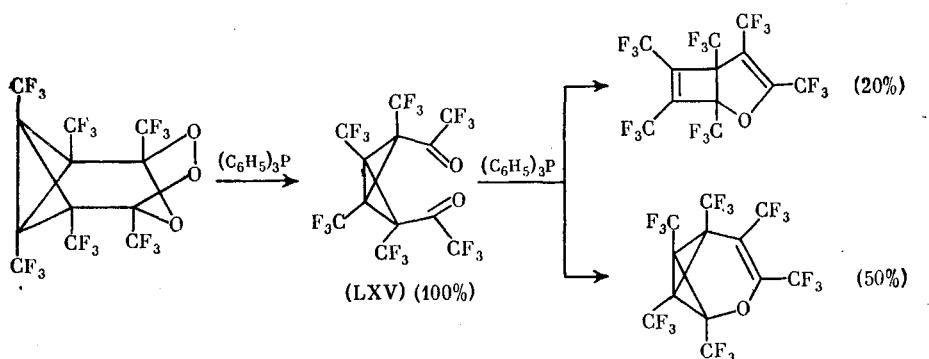
Перекисные продукты озонолиза эндо-, цис- и экзо-циклоэфиров (LX) и (LXI) при обработке диметилсульфидом превращаются в один и тот же продукт (LXII), а из эндо-, экзо-изомера (LXIII) в аналогичных условиях образуется изомерное соединение (LXIV) [87, 127]:



В уксуснокислой среде восстановителем служила глиоксиловая кислота [238]. Для восстановления озонидов использовали трифенилfosфин [239—241]. Так, озониды замещенных метиленадамантов после двухчасового кипячения в гексане с трифенилфосфином количественно превращались в адамантанон [83]. Восстановление озонидов замещенных циклопентенов привело к циклическим триацеталям со структурой адамантана [26].

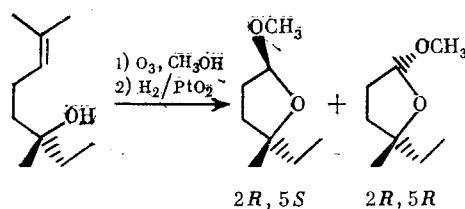


Озонид гексакис(трифторметил)бензвалена восстанавливали эквимолярным количеством трифенилфосфина до дикетона (LXV), который в присутствии избытка реагента претерпевал дальнейшие превращения [242]:

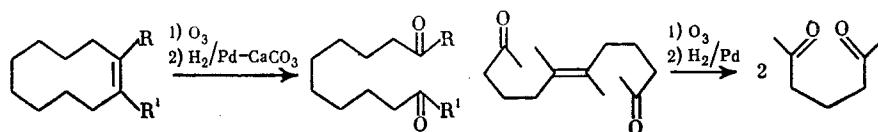


Метоксигидропероксиды восстанавливали до альдегидов электролитически [243]. Современным методом является также селективное гидрирование на металлах платиновой группы [1, 16, 34, 244—246]. В этих условиях продукт озонализации дигидролиналоола в метаноле дает энантиомерные циклические ацетали, разделенные методом препаративной

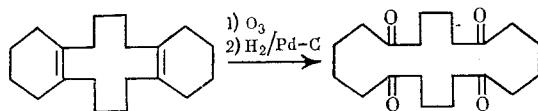
ГЖХ [247]:



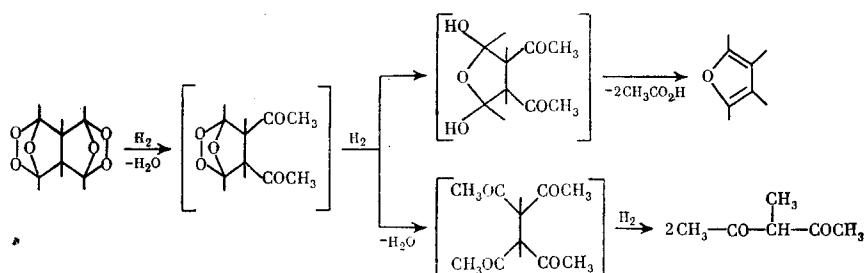
При гидрировании озонидов получаются преимущественно соответствующие альдегиды, однако отмечено образование и карбоновых кислот (до 18%) вследствие диспропорционирования [248]. Если циклогексен озонировать в отсутствие кислорода, а затем гидрировать (Pd/C), то получают 66% адипинового диальдегида и 24% адипиновой альдегидокислоты [249]. В процессе гидрирования озонидов замещенных метиленадамантанов образуются адамантанон и лактон (XLVIII) [83]. Из циклических [250] и линейных [251] олефинов с замещенной двойной связью получены дикетоны:



Восстановительный озонолиз использован для синтеза макроциклических кетонов [149]:



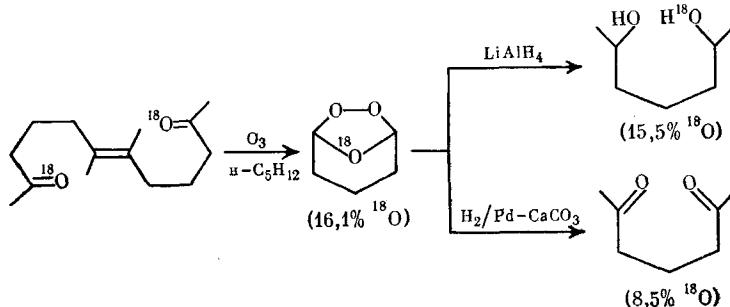
Гидрирование диозонида гексаметилбензола Дьюара привело [106] к тетраметилфурану, идентифицированному в виде аддукта с малеиновым ангидридом, и 3-метилпентандиону-2,4:



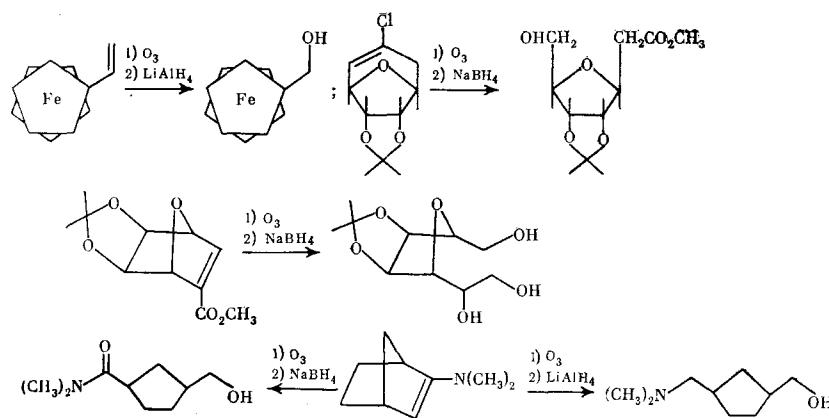
Если катализитическое гидрирование озонидов проводить в более жестких условиях, то получаются соответствующие спирты и гликоли [252]. В присутствии аминов образуются алифатические амины [253], из перекисных продуктов озонолиза циклоолефинов — диамины [254—256].

Удобными реагентами для превращения озонидов в спирты являются комплексные гидриды щелочных металлов [1, 257], бор [258] и алюминийорганические соединения [259]. Комплексы алюмогидрида лития с хиральными спиртами восстанавливали озониды до оптически активных

соединений [260]. Реакция с алюмогидридом лития протекает количественно с селективной потерей кислородного атома из пероксидного мостика, тогда как при гидрировании над палладиевым катализатором атом кислорода отщепляется как из пероксидного, так и эфирного мостиков [54]:

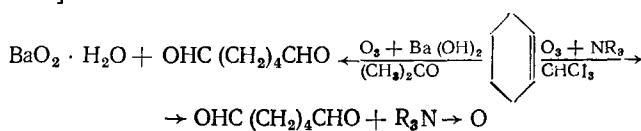


Восстановительное расщепление комплексными гидридами щелочных металлов использовано при озонолизе олефиновых ферроценов [261], в синтезе полупродуктов для нуклеозидов [262] и других физиологически активных соединений [263]:

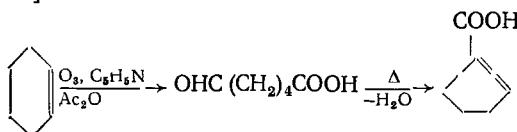


Практический интерес представляет «неперекисный» восстановительный озонолиз, осуществляемый в присутствии соединений, берущих на себя пероксидный кислород. Одним из первых вариантов явился озонолиз в присутствии тетрацианэтгена [65, 264, 265].

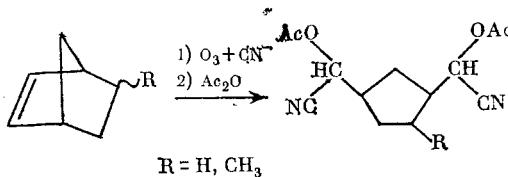
Сообщалось [266] о способности алcoxигидропероксидов эпоксидировать двойную связь. Восстановительный озонолиз олефинов в присутствии «растворителей Байера — Виллигера» (пинаколина, циклогексанона, пропионового альдегида) [22, 23, 267] не подтвержден в последующих работах [24, 27, 268]. Карбонильные соединения получаются в одну стадию при озонировании в присутствии пиридина [150], третичных алифатических аминов [269, 290] и гидроокисей щелочноземельных металлов [271, 272]:



Если циклогексен озонировать в присутствии пиридина и уксусного ангидрида, то наряду с адипиновой (30%) образуется 5-формилвалериановая кислота (с выходом 35—40%), циклизующаяся при повышенной температуре [273]:

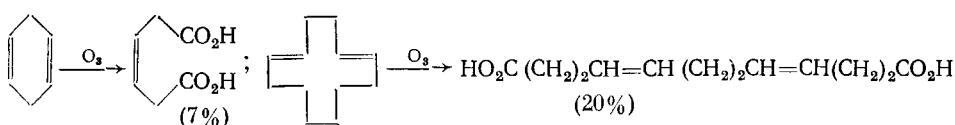


Эмульсионное озонирование в присутствии реакционноспособных нуклеофильных реагентов приводит к неперекисным продуктам озонолиза [35, 274—278]. Цианозонолиз применен к бициклическим олефинам [279]:

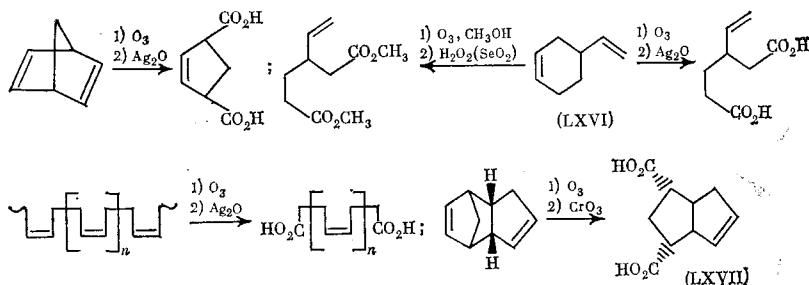


Разработаны методы определения положения двойных связей в алкенах путем озонолиза и окисления (окисью серебра [280]) или восстановления (диметилсульфидом [40, 281], трифенилfosфином [282]) с последующим ГЖХ-анализом метиловых эфиров карбоновых кислот или карбонильных соединений. Проведено сравнение [283, 284] окислительных и восстановительных озонолитических методов анализа. Окислительный озонолиз применен для натурального каучука [285], бутилкаучука [286, 287], сополимера 3-метилгептатриена с метакриловой кислотой [288], смеси изомерных бициклических олефинов [289], природных ненасыщенных алифатических кислот [290]. С помощью озонолиза олефинов в растворителях эфирного типа установлена структура полипирилена [291] и олигомеров изобутилена [292]. Восстановительный озонолиз использовали для установления структуры каучуков [293—297], поливинилхлорида [298—300] и других полимеров [301—303], олигомеров [304], целлюлозы [305], жирных кислот [306]. С его помощью определяли оптическую чистоту *цис*- и *транс*-олефинов [307].

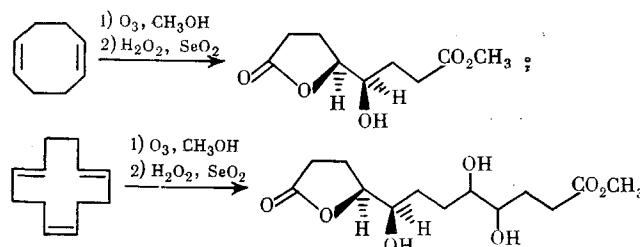
В последнее время все большее внимание уделяется проблеме селективности химических реакций [308, 309]. Применительно к реакции озонолиза эта проблема приобретает особое значение для направленного расщепления одной из кратных связей в полиненасыщенных соединениях. До недавнего времени такие соединения подвергали лишь полному озонированию с целью установления их структуры. Считалось, что частичный озонолиз может быть успешно осуществлен лишь при сопряжении двойных связей, когда образовавшаяся озонидная группа существенно влияет на сохранившуюся двойную связь, как, например, в случае 1,3-циклогексадиена [310] и *n*-дивинилбензола [11]. Если двойные связи разделены одним или двумя углеродными атомами, то ненасыщенные дикарбоновые кислоты удавалось получить лишь с невысоким выходом [310]:



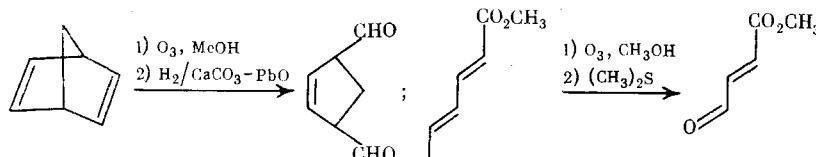
Выходы ненасыщенных α,ω -дикарбоновых кислот увеличиваются до 50—60% при эмульсионном озонировании в водно-щелочной перекиси водорода [311, 312]. Окислением по Азингеру перекисных продуктов дозированного озонолиза норборнадиена [313], 4-винилциклогексена (LXVI) [314—316] и цис-1,4-полибутиадиена [317] синтезированы соответствующие ненасыщенные дикарбоновые кислоты. 3-Виниладипиновая кислота в виде диэфира получена катализированным двуокисью селена разложением перекисного продукта частичного озонолиза диена (LXVI) в метаноле [193, 199]. Обработка продукта дозированного озонолиза эндо-дициклопентадиена [318] реагентом Джонса дала кислоту (LXVII):



При использовании перекиси водорода для разложения озонидов полибутиадиена [205, 319, 320] и полизопрена [205, 320] вследствие гидроксилирования двойных связей образуются γ - и δ -лактоны [205]. На примере частичного озонолиза циклических олигомеров 1,3-диенов [321, 322] показано, что в присутствии двуокиси селена эта реакция стереоспецифична [323]:

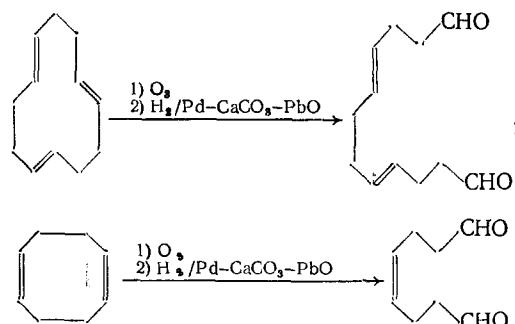


Большие синтетические возможности заложены в частичном восстановительном озонолизе [313, 324—326]:

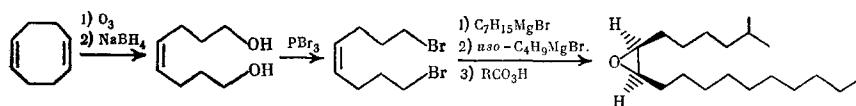


Для синтеза веществ, регулирующих популяции насекомых [327—332], необходимы непредельные альдегиды и кетоны определенной конфигурации. Благодаря селективному озонолизу циклических олигомеров

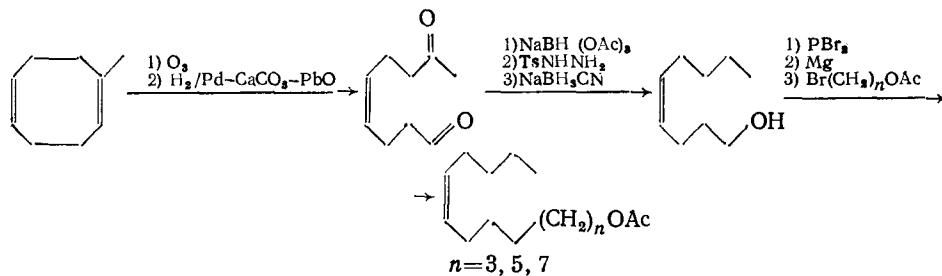
1,3-диенов [333] такие карбонильные соединения стали доступными:



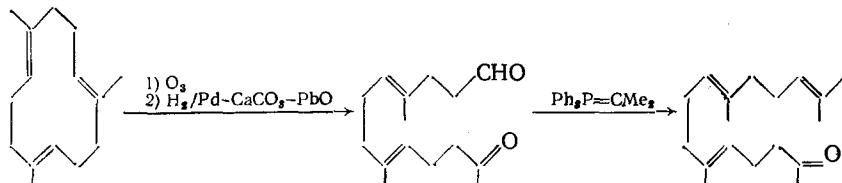
На основе продукта селективного озонолиза *цис,цис*-1,5-циклооктадиена разработан синтез диспарлура — полового аттрактанта непарного шелкопряда [334, 335]:



Избирательное расщепление тризамещенной двойной связи в 1-метил-*цис,цис*-1,5-циклооктадиене [336] легло в основу нового подхода к синтезу половых аттрактантов чешуекрылых. Эти соединения имеют структуру *цис*-енолацетатов [330, 331]:

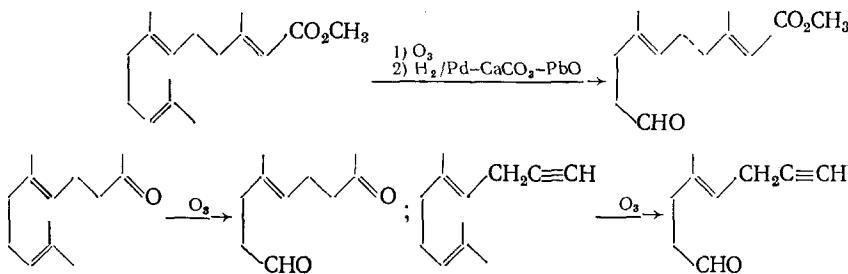


Новый путь к стереоспециальному синтезу терпеноидных 1,5-полиенов представляет собой селективный озонолиз циклических олигомеров изопрена [337, 338]:



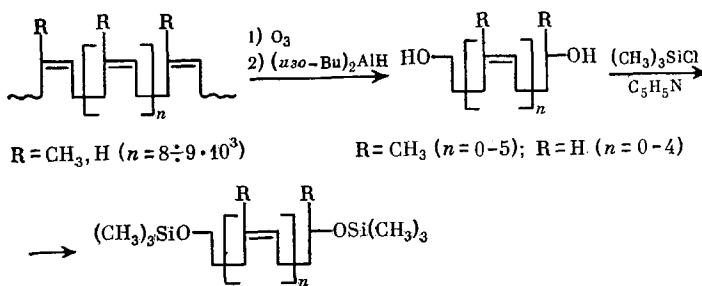
Селективный озонолиз *изо*-пропилиденовой группы в линейных изопренOIDНЫХ соединениях [339] является удобным методом синтеза регулярных изопренOIDНЫХ блоков с концевыми функциональными группами и двойными связями заданной конфигурации, которые необходимы для

построения полипренолов [340, 341].

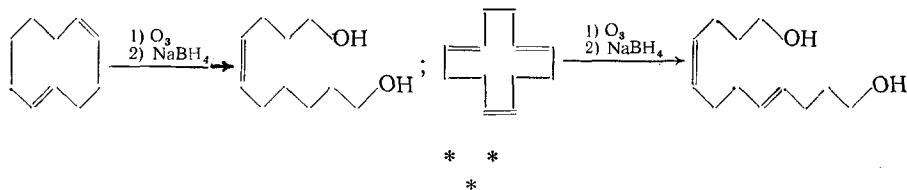


Дозированным озонолизом *цис*-1,4-полибутадиена [259, 342, 343], *цис*-1,4-полиизопрена [344, 345] и сополимеров 1,3-диенов [346, 347] с последующим восстановлением озонидов получают олигомерные блоки с концевыми гидроксильными группами, которые находят применение в качестве мономеров, пластификаторов, адгезивов, покрытий, связующих для ракетного топлива [348].

На основе селективного озонолиза полиненасыщенных каучуков регулярной структуры разработан новый подход к синтезу бифункциональных *цис*-1,5-полипренолов [349] (из натурального каучука или его синтетических аналогов) и *цис*-1,5-полиенов [350] (из каучука СКД-*цис*-1,4-полибутадиена). Индивидуальные полиены выделены в виде *бис*(три-метилсилиловых) эфиров:



При наличии в циклическом углеводороде нескольких двойных связей различной геометрии атакуется предпочтительно трансoidная связь [351]:



Таким образом, достигнутые в последнее десятилетие успехи выдвинули озонолиз в число современных методов в химии олефинов. Большие перспективы открываются перед селективным озонолизом циклических и линейных олигомеров и соолигомеров 1,3-диенов, которые стали в последние годы весьма доступными благодаря интенсивному развитию химии металлокомплексного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрьев Ю. Н. Использование озона в органическом синтезе. М.: ВНИИТНефтехим, 1976, 49 с.
2. Criegee R. Rec. Chem. Prog., 1957, v. 18, p. 111.
3. Huisgen R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1963, v. 2, p. 633.
4. Vrbaski T., Cvetanovic R. J. Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 1053.
5. Williamson D. G., Cvetanovic R. J. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4248.
6. Carles J., Fliszar S. Adv. Chem. Ser., 1972, № 112, p. 35.
7. Bailey P. S., Ward J. W., Carter T. P., Nieh E., Fischer C. M., Khashad A. Y., J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6136.
8. Bailey P. S., Ward J. W., Hornish R. E., Potts F. E. Adv. Chem. Ser., 1972, № 112, p. 1.
9. Hull L. A., Hisatsune I. C., Heicklen J. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4856.
10. Alcock W. G., Mile B. Chem. Commun., 1976, p. 5.
11. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями, М.: Наука, 1974, 322 с.
12. Bailey P. S., Ferrell T. M., Rustaiyan A., Seyhan S., Unruh L. E. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 894.
13. Durham L. J., Greenwood F. L. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1629.
14. Rouse R. A. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5095.
15. Lattimer R. P., Kuczkoński R. L., Gillies C. W. Ibid., 1974, v. 96, p. 348.
16. Bailey P. S. Chem. Rev., 1958, v. 58, p. 925.
17. Bailey P. S., Ward J. W., Hornish R. E. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3552.
18. Murray R. W. Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 313.
19. Cassman P. G., Creary X. Tetrahedron Letters, 1972, p. 4411.
20. Crandall J. K., Conover W. W. Chem. Commun., 1973, p. 340.
21. Story P. R., Alford J. A., Ray W. C., Burgess J. R. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3044.
22. Story P. R., Alford J. A., Burgess J. R., Ray W. C. Ibid., 1971, v. 93, p. 3042.
23. Story P. R., Whited E. A., Alford J. A. Ibid., 1972, v. 94, p. 2143.
24. Bailey P. S., Carter T. P., Fischer C. M., Thompson J. A. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 1278.
25. Kerur D. R., Diaper D. G. M. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3110.
26. Criegee R., Banciu A., Keul M. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 1642.
27. Kopecky K. R., Filby J. E., Mumford C., Lockwood P. A., Ding J. Y. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 1103.
28. Kerur D. R., Diaper D. G. M. Ibid., 1977, v. 55, p. 588.
29. Bailey P. S., Thompson J. A., Shoulders B. A. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4098.
30. Renard J., Fliszar S. Ibid., 1970, v. 92, p. 2628.
31. Hiberty P. C. Ibid., 1976, v. 98, p. 6088.
32. Criegee R. Chem. unserer Zeit., 1973, B. 7, S. 75.
33. Criegee R. Lieb. Ann., 1953, B. 583, S. 1.
34. Меняйло А. Т. Поступов М. В. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 662.
35. Bischoff C., Rieche A. Z. Chem., 1965, B. 5, S. 97.
36. Fliszar S., Granger M. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3361.
37. Fliszar S., Renard J., Simon D. Ibid., 1971, v. 93, p. 6953.
38. Keaveney W. P., Pappas J. J. Tetrahedron Letters, 1969, p. 841.
39. Fliszar S., Granger M. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3330.
40. Smits M. M., Hoeftman D. Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1688.
41. Fliszar S., Chylinska J. B. Canad. J. Chern., 1967, v. 45, p. 29.
42. Fliszar S., Carles J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2637.
43. Story P. R., Murray R. W., Youssefieh R. D. Ibid., 1966, v. 88, p. 3144.
44. Murray R. W., Youssefieh R. D., Story P. R. Ibid., 1967, v. 89, p. 2429.
45. Story P. R., Bishop C. E., Burgess J. R., Murray R. W., Youssefieh R. D. Ibid., 1968, v. 90, p. 1907.
46. Story P. R., Bishop C. E., Burgess J. R., Olson J. B., Murray R. W., Youssefieh R. D. Adv. Chem. Ser., 1968, № 77, p. 46.
47. Murray R. W., Hagen R. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1103.
48. Fliszar S., Carles J., Renard J. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1364.
49. Castonguay J., Bertrand M., Carles J., Fliszar S., Rousseau Y. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 919.
50. Gillies C. W., Lattimer R. P., Kuczkoński R. L. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1536.
51. Lattimer R. P., Kuczkoński R. L. Ibid., 1974, v. 96, p. 6205.
52. Murray R. W., Hagen R. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1098.
53. Klopman J., Joiner C. M. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5287.
54. Bishop C. E., Story P. R. Ibid., 1968, v. 90, p. 1905.
55. Murray R. W., Suzui A. Ibid., 1973, v. 95, p. 3343.
56. Higley D. P., Murray R. W. Ibid., 1974, v. 96, p. 3330.

57. Schulz M., Grossmann N. J. Prakt. Chem., 1976, B. 318, S. 575.
58. Higley D. P., Murray R. W. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4526.
59. Carles J., Fliszar S. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 1309.
60. Briner E., Fliszar S. Helv. Chim. Acta, 1959, v. 42, p. 1310.
61. Youssefueh R., Story P. R. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3143.
62. Greenwood F. L. Ibid., 1966, v. 88, p. 3146.
63. Loan L. D., Murray R. W., Story P. R. Ibid., 1965, v. 87, p. 737.
64. Criegee R., Korber H. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 1807.
65. Criegee R., Korber H. Adv. Chem. Ser., 1972, № 112, p. 22.
66. Bauld N. L., Thompson J. A., Hudson C. E., Bailey P. S. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1822.
67. Criegee R. In: Peroxide Reaction Mechanisms. Ed. J. O. Edwards. N. Y.: Intersci., 1962, p. 29.
68. Bailey P. S., Ferrell T. M., Rustaiyan A., Seyhan S., Unruh L. E. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 894.
69. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майдус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, 279 с.
70. Fliszar S., Carles J. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 3921.
71. Ramachandran V., Murray R. W. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2197.
72. Разумовский С. Д., Юрьев Ю. Н. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 737.
73. Поступов М. В., Меняйло А. Т., Бортян Т. А., Устинюк Ю. А., Петросян В. С. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 311.
74. Зеликман Е. С., Юрьев Ю. Н., Березова Л. В., Цыковский В. К. Там же, 1971, т. 7, с. 633.
75. Поступов М. В., Меняйло А. Т., Калико О. Р., Бортян Т. А., Беляев Е. С., Карапетян Ю. З. Там же, 1978, т. 14, с. 247.
76. Зеликман Е. С., Сыров А. А., Юрьев Ю. Н. Там же, 1971, т. 7, с. 1135.
77. Rieche A., Schulz M., Becker D. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 3627.
78. Greenwood F. L., Rubinstein H. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3369.
79. Покровская И. Е., Меняйло А. Т., Яковлева А. К. Нефтехимия, 1969, т. 9, с. 264.
80. Tranz J. E., Knowles W. S., Osuch C. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 4328.
81. Сыров А. А., Зеликман Е. С., Юфа Т. Л. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 739.
82. Топалова О. В., Шаброва Л. А. В сб.: Основной органический синтез и нефтехимия, Ярославль, 1975, вып. 4, с. 66.
83. Keul M. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 1198.
84. Dufek E. J., Cowan J. C. J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, v. 47, p. 51.
85. Perry R. H. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 829.
86. Одноков В. Н., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2342.
87. Одноков В. Н., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. Там же, 1978, т. 14, с. 81.
88. Одноков В. Н., Жемайдук Л. П., Толстиков Г. А. Там же, 1978, т. 14, с. 54.
89. Griesbaum K., Brüggemann J. Adv. Chem. Ser., 1972, № 112, p. 50.
90. Slagel R. C. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 593.
91. Criegee R., Noll R. Lieb. Ann., 1959, B. 627, S. 1.
92. Robertson J. C., Verzino W. J. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 545.
93. Diaper D. G. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3095.
94. Разумовский С. Д., Ниазашвили Г. А., Тауторский И. А., Юрьев Ю. Н. Высокомол. соед., 1971, т. A13, с. 190.
95. Покровская И. Е., Меняйло А. Т., Яковлева А. К. В кн.: Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Ред. Эмануэль Н. М. М.: Химия, 1969, с. 124.
96. Criegee R. Chimia, 1968, B. 22, S. 385.
97. Criegee R., Rucktäschel R. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 50.
98. Criegee R., Huber R. Ibid., 1970, B. 103, S. 1862.
99. Christl H., Brüntup G. Ibid., 1974, B. 107, S. 3908.
100. Kobayashi Y., Kumadaki I., Ohsawa A., Hanzawa J., Honda M., Iitaka Y. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3001.
101. Скворченко В. Р., Покровская И. Е., Шильникова А. Г., Левина Р. Я. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1998.
102. Gäß S., Nitz S., Parlar H., Korte F. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 479.
103. Gillies C. W. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7239.
104. Lattimer R. P., Mazur U., Kuczkowski A. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4012.
105. Criegee R., Korber H. Lieb. Ann., 1972, B. 756, S. 95.
106. Junker H. N., Schäfer W., Niedenbrück H. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 2508.
107. Criegee R., Schröder G., Mater G., Fischer H. G. Ibid., 1960, B. 93, S. 1553.
108. Murray R. W., Story P. R., Loan L. D. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3025.
109. Criegee R., Korber H. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 1812.
110. Schultz M., Kirschke K. Adv. Heterocycl. Chem., 1967, № 8, p. 165.
111. Griesbaum K. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 463.
112. Criegee R. Ibid., 1975, B. 108, S. 743.
113. Criegee R., Rustaiyan A. Ibid., 1975, B. 108, S. 749.

114. Keul M. Ibid., 1975, B. 108, S. 1207.
115. Borowitz I. J., Rapp R. D. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1370.
116. Story P. R., Burgess J. R. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5726.
117. Erickson R. E., Mercer G. D. Adv. Chem. Ser., 1972, № 112, p. 114.
118. Story P. R., Burgess J. R. Tetrahedron Letters, 1968, p. 1287.
119. Kolsaker P., Bailey P. S. Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 537.
120. Rieche A. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 251.
121. Murray R. W., Lin J. W. P., Crumke D. A. Adv. Chem. Ser., 1972, № 112, p. 9.
122. Lange G. L., Neidert E. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3604.
123. Overton K. H., Owen P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 226.
124. Griesbaum K., Brüggemann J. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 3638.
125. Griesbaum K., Hoffmann P. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2877.
126. Разумовский С. Д. Изв. АН СССР, 1970, сер. хим., с. 335.
127. Одиноков В. Н., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1209.
128. Ellam R. M., Padbury J. M. Chem. Commun., 1971, p. 1094.
129. Kerur D. R., Diaper D. G. M. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 4029.
130. Bernatek E., Hagen H., Ledaal T. Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 1555.
131. Топалова О. В. Деп. ВИНИТИ, № 2990-75 Деп. РЖХим., 1976, 15Ж174.
132. Зеликман Е. С., Березова Л. В., Юрьев Ю. Н., Тарапасенков Е. П. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1140.
133. Франц. заявка 2309506 (1975); РЖХим., 1977, 24Н68.
134. Авт. свид. СССР 556135 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 16, с. 65.
135. Одиноков В. Н., Жемайдук Л. П., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1900.
136. Мухтаров Я. Г., Одиноков В. Н., Ишмуратов Г. Ю., Толстиков Г. А. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 30.
137. Nebel C. Chem. Commun., 1968, p. 101.
138. Griesbaum K., Keul H. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 748.
139. Andrist A. H., Kovelan M. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 918.
140. Nagendrappa G., Griesbaum K. J. Agr. Food Chem., 1978, v. 26, p. 581.
141. Kerur D. R., Diaper D. G. M. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 43.
142. Adam W. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 683.
143. Wight F. R. Tetrahedron Letters, 1976, p. 3691.
144. Ohloff G. Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, p. 481.
145. Murray R. W., Lumma W. C., Lin J. W. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3205.
146. Schaap A. P., Barlett P. D. Ibid., 1970, v. 92, p. 6055.
147. Stary F. E., Emgl D. E., Murray R. W. Ibid., 1976, v. 98, p. 1880.
148. Story P. R., Busch P. Adv. Org. Chem., 1972, № 8, p. 67.
149. Lee B., Story P. R., Sanderson J. R. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2314.
150. Griesbaum K. Brennstoff-Chemie, 1969, B. 50, S. 212.
151. Murray R. W. In: Ozone Chemistry and Technology. Ed. J. S. Murphy, J. R. Orr. Philadelphia: Franklin Inst. Press, 1975, p. 85.
152. Takamizawa A., Matsumoto S., Iwata T., Makino I. Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 1877.
153. Меняйло А. Т., Рыжанкова А. К., Покровская И. Е. Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 7, с. 35.
154. Carlson K. D., Sohns V. E., Perkins R. B., Huffman E. L. Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1976, v. 16, p. 95.
155. Авт. свид. СССР 502869 (1972); Бюл. изобр., 1976, № 6, с. 50.
156. Авт. свид. СССР 390066 (1970); Бюл. изобр., 1973, № 30, с. 72.
157. Пат. США 3676473 (1969); РЖХим., 1973, 10Н42.
158. Пат. США 3676489 (1969); РЖХим., 1973, 10Н43.
159. Яп. пат. 48-40346 (1969); РЖХим., 1974, 16Н83.
160. Авт. свид. СССР 433126 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 23, с. 59.
161. Яп. пат. 48-21928 (1970); РЖХим., 1974, 10Н61.
162. Пат. ФРГ 1183065 (1963); С. А., 1965, т. 62, 10378.
163. Narula A. S., Dev S. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1733.
164. Авт. свид. СССР 592814 (1976); Бюл. изобр., 1978, № 6, с. 99.
165. Yang D. T. C. Org. Prep. and Proced. Int., 1976, v. 8, p. 237.
166. Stille J. K., Eichenberger J. L. J. Org. Chem., 1970, v. 36, p. 1840.
167. Dufen E. J., Cowan J. C., Friedrich J. P. J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, v. 47, p. 51.
168. Покровская И. Е., Рыжанкова А. К., Меняйло А. Т., Семенова Т. И., Карапеев Ю. З. Нефтехимия, 1972, т. 12, с. 98.
169. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 464.
170. Фрейдлин Г. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1979, 263 с.
171. Щетинская О. С., Седова С. М., Весельчакова Т. Л., Гольдман А. М. Хим. пром., 1976, с. 486.
172. Авт. свид. СССР 497282 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 48, с. 74.

173. Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Толстиков Г. А., Спирихин Л. В., Заев Е. Е. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1195.
174. Franz J. E., Knowles W. S., Osuch C. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 4328.
175. Пат. США 3281429 (1966); С. А., 1967, т. 66, 10582.
176. Молдавский Б. Р., Бебель В. Г. Ж. прикл. химии, 1963, т. 36, с. 1614.
177. Авт. свид. СССР 374277 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 15, с. 45.
178. Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 666.
179. Авт. свид. СССР 555087 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 15, с. 67.
180. Яп. пат. 51-6664 (1970); РЖХим., 1977, 2043.
181. Авт. свид. СССР 407881 (1972); Бюл. изобр., 1973, № 47, с. 80.
182. Авт. свид. СССР 380636 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 21, с. 84.
183. Diaper D. G. M. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 2819.
184. Англ. пат. 1196598 (1967); РЖХим., 1971, 5Н66.
185. Thompson Q. E. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4498.
186. Англ. пат. 1196596 (1967); РЖХим., 1971, 5Н67.
187. Пат. США 3192233 (1965); С. А., 1965, т. 63, 8482.
188. Obara H., Kitaagawa S., Onodera J., Kimura H. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1974, p. 2380.
189. Пат. США 3437667 (1969); С. А., 1969, т. 71, 3052.
190. Франц. заявка 7538067 (1977); РЖХим., 1978, 21Н114.
191. Авт. свид. СССР 445644 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 37, с. 60.
192. Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Мурадова Н. А., Толстиков Г. А. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 441.
193. Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Мурадова Н. А., Толстиков Г. А. В сб.: Химия и физико-химия мономеров. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1975, с. 72.
194. Авт. свид. СССР 414256 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 5, с. 84.
195. Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Толстиков Г. А. В сб.: Химия и технология элемен-тоорганических соединений и полимеров. Казань, 1972, вып. 1—2, с. 62.
196. Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2303.
197. Шайхразиева В. Ш., Тальвинский Е. В., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1618.
198. Шайхразиева В. Ш., Тальвинский Е. В., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1522.
199. Одиноков В. Н., Жемайдук Л. П., Одинокова А. И., Толстиков Г. А. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 446.
200. Одиноков В. Н., Жемайдук Л. П., Одинокова А. И., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2078.
201. Baldwin E. P., Burton G. W., Griesbaum K., Hunington G. Adv. Chem. Ser., 1969, № 91, p. 448.
202. Франц. пат. 1567125 (1966); С. А., 1969, т. 71, 125719.
203. Пат. США 3346631 (1962); С. А., 1967, т. 67, 11781.
204. Авт. свид. СССР 466207 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 13, с. 50.
205. Одиноков В. Н., Тимирова Р. Г., Толстиков Г. А. В сб.: Химия и физико-химия вы-сокомолекулярных соединений. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1975, с. 165.
206. Яп. пат. 52-144619 (1977); РЖХим., 1978, 19Н54.
207. Long L. Chem. Rev., 1940, v. 27, p. 437.
208. Топалова О. В., Шаброва Л. А. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2444.
209. Меняйло А. Т., Поспелов М. В., Калико О. Р., Шекутева А. И. В кн.: Успехи химии органических перекисных соединений и аUTOокисления. Ред. Эмануэль Н. М. М.: Химия, 1969, с. 314.
210. Kochi J. K., Mocadlo P. E. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1134.
211. Пат. ГДР 1928705 (1968); С. А., 1970, т. 72, 100070.
212. Gäß S., Nitz S., Parlar H., Korte F. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 479.
213. Lange G. L., Hall T. W. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3819.
214. Пат. США 3565892 (1968); С. А., 1971, т. 75, 36041.
215. Brown E. D., Sutherland J. K., Sam T. W. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 2332.
216. Ide J., Hiraoka T., Kishida Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 3243.
217. Kulesza J., Kuła J., Ulatowska-Wdowiak E. Roczn. Chem., 1975, v. 49, p. 1911.
218. Dufek E. J., Cowan J. C., Friedrich J. P. J. Am. Oil Chem., 1970, v. 47, p. 51.
219. Awl R. A., Pryde E. H. J. Am. Oil Chem. Soc., 1966, v. 43, p. 35.
220. Borowitz J. J., Robert D. R. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1370.
221. Jones F. N., Lindsey R. V. Ibid., 1968, v. 33, p. 3838.
222. Pappas J. J., Keaveney W. P. Tetrahedron Letters, 1966, p. 4273.
223. Пат. США 3637721 (1970); РЖХим., 1972, 22Н42.
224. Швейц. пат. 514528 (1967); РЖХим., 1972, 12Н40.
225. Авт. свид. СССР 521254 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 26, с. 74.
226. Авт. свид. СССР 521255 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 26, с. 75.
227. Sato T., Ito R., Hayakawa Y., Noyori R. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1829.
228. Захаркин Л. И., Лъвов А. И. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 742.

229. Logemann E., Schill G. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 3228.
230. Logemann E., Schill G., Zürcher C., Fritz H. Ibid., 1978, B. 111, S. 1019.
231. Jones G., Raphael R. A., Wright S. Chem. Commun., 1972, p. 609.
232. Англ. пат. 1439544 (1973); РЖХим., 1977, 5Н144.
233. Clark R. D., Heathcock C. H. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1396.
234. Frickel F. Synthesis, 1974, p. 507.
235. Husstedt U., Schafer H. J. J. Chem. Res. Synop., 1977, № 6, p. 131.
236. Авт. свид. СССР 535280 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 42, с. 56.
237. Одиноков В. Н., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 568.
238. Kolsaker P., Bernatek E., Johanson R., Hytta R. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 1526.
239. Lorenz O., Parks C. R. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1976.
240. Lorenz O. Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 101.
241. Bestmann H. J., Kantardjiew J., Rösel P., Stansky W., Vostrowsky O. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 248.
242. Kobayashi Y., Hanazawa Y., Nakanishi Y. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3371.
243. Пат. США 3658667 (1970); РЖХим., 1973, 4Н49.
244. Lettre H., Hotz D. Lieb. Ann., 1959, B. 620, S. 63.
245. Пат. США 3705922 (1972); РЖХим., 1973, 21Н87.
246. Яп. пат. 19929 (1968); РЖХим., 1972, 5Н45.
247. Richter W. J. Lieb. Ann., 1975, S. 401.
248. Гильченок Н. Д. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 848.
249. Hesse G., Bayer E. Z. Naturforsch., 1964, B. 19B, S. 875.
250. Ploner K. J., Heimbach P. Lieb. Ann., 1976, S. 54.
251. Diaz A. F., Lardins L., Winslein S. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1905.
252. White R. W., King S. W., O'Brien J. L. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3587.
253. Pollart K. A., Miller R. E. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2392.
254. White R. W., King S. W., O'Brien J. L. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3591.
255. Франц. заявка 2328692 (1976); РЖХим., 1978, 14Н89.
256. Яп. пат. 49-24446 (1970); РЖХим., 1975, 5Н63.
257. Hubert A. J. Chem. Soc., 1961, p. 4088.
258. Diaper D. G. M., Strachan W. M. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 33.
259. Авт. свид. СССР 590314 (1975); Бюл. изобр., 1978, № 4, с. 91.
260. Seebach D., Daum H. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1748.
261. Goldberg S. I., Loebbe W. D. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2971.
262. Gensler W. J., Chan S., Ball D. B. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 436.
263. Just G., Martel A., Grozinger K., Ramjeesingh M. Canad. J. Chem., 1975, p. 131.
264. Criegee R., Günther P. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 1564.
265. Kwart H., Hoffman D. M. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 419.
266. Покровская И. Е., Алферова И. К., Хчаян Х. Е. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 247.
267. Пат. США 3862142 (1972); РЖХим., 1975, 24Н186.
268. Yang N. C., Libman J. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1782.
269. Покровская И. Е., Меняйло А. Т., Рыжанкова А. К., Мишина Л. С. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 873.
270. Авт. свид. СССР 266761 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 12, с. 24.
271. Покровская И. Е., Меняйло А. Т., Поспелов М. В., Рыжанкова А. К., Шильникова А. Г., Дудник Г. Н., Мишина Л. С. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 554.
272. Федорова В. В., Покровская И. Е., Меняйло А. Т., Нароженко Т. Ф. Изв. высшей школы, химия и хим. технология, 1972, с. 526.
273. Одиноков В. Н., Одинокова А. И., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 671.
274. Fields E. K. Proc. VII World Petrol. Congr., 1967. Mexico, 1968, v. 5, p. 24.
275. Fields E. K. Ibid., v. 5, p. 45.
276. Пат. США 3503995 (1966); РЖХим., 1971, 6Н123.
277. Пат. США 3503997 (1969); РЖХим., 1971, 6Н124.
278. Пат. США 4354641 (1966); РЖХим., 1970, 14Н165.
279. Одиноков В. Н., Одинокова А. И., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. В сб.: Химия и физико-химия мономеров. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1975, с. 225.
280. Лесмент Т., Файгольд С. Изв. АН ЭстССР. Хим. исслед. 1967, т. 16, с. 19.
281. Hackathorn M. J., Brook M. J. J. Polym. Sci. 1975, v. 13, p. 945.
282. Beroza M., Bierl B. A. Anal. Chem., 1967, v. 39, p. 1131.
283. Greiner A. J. Prakt. Chem. [4], 1965, v. 27, p. 69.
284. Hoffman J., Smidova J., Landa S. Coll. Czech. Chem. Commun., 1970, v. 35, p. 2174.
285. McSweeney G. P. J. Polym. Sci., A-1, 1968, v. 6, p. 2678.
286. Зарипов И. Н., Береснев В. В., Кирличников П. А., Никитина Л. И. В сб.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1974, с. 20.
287. Гордиенко В. И., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Синайский Г. М. Каучук и резина, 1975, № 1, с. 4.
288. Воробьев А. И., Гуревич М. А., Леплягин Г. В., Рафиков С. Р., Тимирова Р. Г., Одиноков В. Н. Высокомол. соед., 1974, т. 16А, с. 1826.

289. Deyrup J. D., Betkouski M. F. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 284.
290. Crowell E. P., Aronic S. M., Burnett B. B. J. Chromatogr. Sci., 1971, v. 9, p. 296.
291. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. Высокомол. соед., 1977, т. 19Б, с. 656.
292. Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Одиноков В. Н., Игнатюк В. К., Илькаева Э. М., Свинухов А. Г., Минскер К. С. Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 865.
293. Спасскова А. И., Соколова Т. С. Вестн. Ленингр. ун-та, 1971, № 22, с. 141.
294. Спасскова А. И. Там же, 1973, № 10, с. 140.
295. Шагов В. С., Андреева Л. П., Якубчик А. И. Там же, сер. физ. и химии, 1973, № 2, с. 134.
296. Шагов В. С., Якубчик А. И., Шагуленко А. М., Ланина Л. Ю. Высокомол. соед., 1973, т. 15А, с. 10.
297. Пебалк В. В., Позняк Т. И., Гербич В. И., Лисицын Д. М. Каучук и резина, 1972, № 8, с. 51.
298. Michel A., Schmidt G., Guyot A. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1973, v. 14, p. 665.
299. Geddes W. C. Europ. Polym. J., 1967, v. 3, p. 733.
300. Минскер К. С., Берлин А. А., Казаченко Д. В., Абдуллина Р. Г. ДАН СССР, 1972, т. 223, с. 881.
301. Ambrose R. J., Hergenrother W. L. Nuovo Cimento, 1973, v. 49, p. 45.
302. Hackathon M. J., Brock M. J. Polym. Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 1972, v. 14, p. 42.
303. Host M., Deur-Sijtar D. Chromatographia, 1972, v. 5, p. 502.
304. Земскова З. Г., Разумовский С. Д., Матвеева Н. Г., Лисицын Д. М., Берлин А. А. Высокомол. соед., 1972, т. 14А, с. 2263.
305. Кирюшина М. Ф., Тищенко Д. В. Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, с. 159.
306. Koritala S. J. Am. Oil Chem. Soc., 1973, v. 50, p. 110.
307. Caporusso A. M., Giacomelli G., Lardicci L. Gazz. Chim. Ital., 1976, v. 106, p. 879.
308. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1329.
309. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976, 200 с.
310. Покровская И. Е., Меняйло А. Т., Яковлева А. К. В кн.: Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 124.
311. Fremery M. I., Fields E. K. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2537.
312. Пат. США 3284492 (1962); С. А., 1967, с. 66, 28397.
313. Grob C. A., Pfaendler H. R. Helv. Chim. Acta, 1970, v. 53, p. 2156.
314. Perry R. H. Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Preprints, 1960, v. 5, p. 65.
315. Франц. пат. 1315332 (1961); С. А., 1963, т. 59, 11263.
316. Англ. пат. 945428 (1961); С. А., 1964, т. 60, 10459.
317. Яп. пат. 44356 (1969); РЖХим., 1973, 17C281.
318. Brewster D., Myers M., Ormerod J., Otter P., Smith A. C. B., Spinner M. E., Turner S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 2796.
319. Шагов В. С., Андреева Л. П., Якубчик А. И. Вестн., Ленингр. ун-та, 1973, № 10, с. 134.
320. Авт. свид. СССР 498285 (1975); Бюл. изобр., 1976, № 1, с. 80.
321. Авт. свид. СССР 550388 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 10, с. 61.
322. Авт. свид. СССР 555088 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 15, с. 67.
323. Одиноков В. Н., Жемайтук Л. П., Ишмуратов Г. Ю., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1617.
324. Stotter P. L., Eppner J. B. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2417.
325. Швейц. пат. 514528 (1971); РЖХим., 1972, 12Н40.
326. Corey E. J., Katzenellenbogen J. A., Gilman N. M., Roman S. A., Erickson B. W. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5618.
327. Кример М. З., Шамиурин А. А. Химия ювенильного гормона и его аналогов. Кишинев: Штиинца, 1972, 112 с.
328. Цизин Ю. С., Драбкина А. А. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1074.
329. Лебедева К. В., Юдовская Т. К. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 518.
330. Джекобсон М. Половые феромоны насекомых. М.: Мир, 1976, 391 с.
331. Henrick C. A. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1845.
332. Кондратьев Ю. А., Лебедева К. В., Пятнова Ю. Б. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 2, с. 179.
333. Одиноков В. Н., Ахунова В. Р., Бакеева Р. С., Галеева Р. И., Семеновский А. В., Моисеенков А. М., Толстиков Г. А. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 532.
334. Tolstikov G. A., Odinokov V. N., Haleeva R. I., Bakeeva R. S. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1857.
335. Толстиков Г. А., Одиноков В. Н., Галеева Р. И., Бакеева Р. С., Рафиков С. Р. ДАН СССР, 1978, т. 239, с. 1377.
336. Odinokov V. N., Tolstikov G. A., Bakeeva R. S., Galeeva R. I. XI Int. Symp. Chem. Natur. Products. Golden Sands, Bulgaria 1978, p. 86.
337. Odinokov V. N., Achunova W. R., Haleeva R. I., Djemilev U. M., Tolstikov H. A., Moiseenkov A. M., Semenovsky A. V. Tetrahedron Letters, 1977, p. 657.

338. Толстиков Г. А., Одиноков В. Н., Ахунова В. Р., Галеева Р. И., Джемелев У. М., Моисеенков А. М., Семеновский А. В. Изв. АН СССР, сер. хим. 1978, с. 887.
339. Одиноков В. Н., Ахунова В. Р., Толстиков Г. А., Семеновский А. В., Мизюк В. Л. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1851.
340. Шибаев В. Н. Успехи биол. химии, 1976, т. 17, с. 187.
341. Huismann H. O. Pure Appl. Chem., 1977, v. 49, p. 1307.
342. Stephens W. D., McIntosh C. R., Taylor C. O. J. Polym. Sci., A-1, 1968, v. 6, p. 1037.
343. Франц. пат. 1497289, 1967. С. А., 1968, т. 69, 28289.
344. Авт. свид. СССР 480724 (1974); Бюл. изобр., 1975, № 30, с. 76.
345. Одиноков В. Н., Игнатюк В. К., Толстиков Г. А., Монаков Ю. Б., Берг А. А., Шакирова А. М., Рафиков С. Р., Берлин А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1552.
346. Dole-Robbe J. P. Bull. soc. chim. France, 1967, p. 1078.
347. Rhein R. A., Indham J. D. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, v. 15, p. 60.
348. Братанова Р. А., Курохская Л. С. Промышленность синтетического каучука 1973, № 6, с. 21.
349. Толстиков Г. А., Одиноков В. Н., Игнатюк В. К., Семеновский А. В., Моисеенков А. М. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 901.
350. Одиноков В. Н., Игнатюк В. К., Толстиков Г. А. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Тезисы кратких сообщений. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 68.
351. Одиноков В. Н., Бакеева Р. С., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2836.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР, Уфа