

УДК 547.31+542.943.5

ОЗОНОЛИЗ — СОВРЕМЕННЫЙ МЕТОД В ХИМИИ ОЛЕФИНОВ

Одинокое В. Н., Толстиков Г. А.

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

Библиография — 351 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

I. ВВЕДЕНИЕ

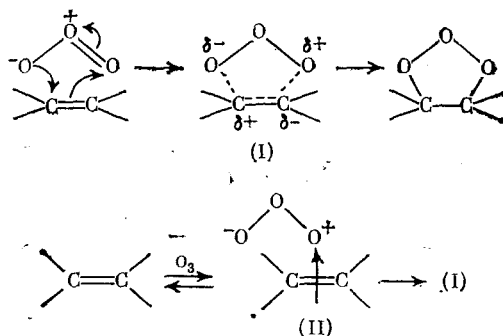
Озонирование¹ олефинов стало не только признанным аналитическим методом установления структуры ненасыщенных соединений, но и методом высокоселективного введения кислородсодержащих функциональных групп в органическую молекулу по месту двойной связи. Развитие техники генерирования озона и самого процесса озонирования достигло такого уровня, что эта реакция приобретает все большее значение для технологии [1]. В последние годы особенно интенсивно проводилось изучение структуры перекисных продуктов озонирования и стереохимии озонидов, во многом способствовавшее прогрессу в представлениях о механизме озонирования олефинов.

II. ПЕРЕКИСНЫЕ ПРОДУКТЫ ОЗОНИРОВАНИЯ
И МЕХАНИЗМ ОЗОНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

В настоящее время установлено, что процесс озонирования олефинов начинается с присоединения молекулы озона к двойной связи. Аддукт, в котором углерод-углеродная связь еще сохраняется, получил название первичного озонида [2] (в обзоре он далее называется примозонидом). Его образование протекает по механизму электрофильного 1,3-дипольного 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 семипольного переходного состояния (I) либо путем одноступенчатого согласованного циклоприсоединения [3], либо через дополнительную об-

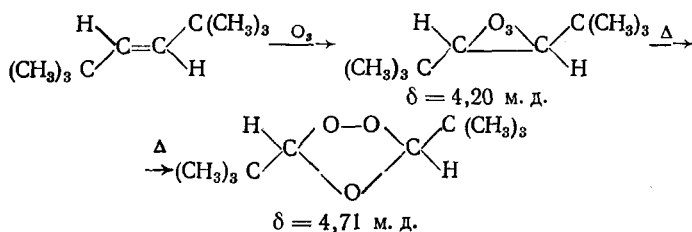
¹ Термин «озонирование» в данном обзоре применяется для всего процесса расщепления двойной связи под действием озона, приводящего к конечным перекисным либо неперекисным продуктам. Термин «озонирование» относится только к акту действия озона на ненасыщенное соединение.

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



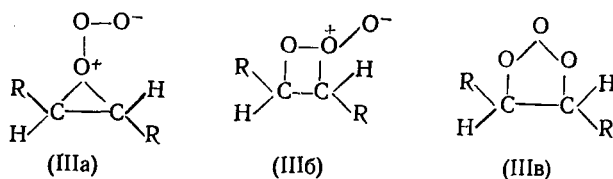
С помощью спектрофотометрии и ПМР-спектроскопии при $-150 \div -155^\circ$ зафиксированы π -комплексы озона с ароматическими соединениями и арилзамещенными этиленами [7, 8]. Подобные комплексы наблюдались также в случае обычных олефинов [9, 10].

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].



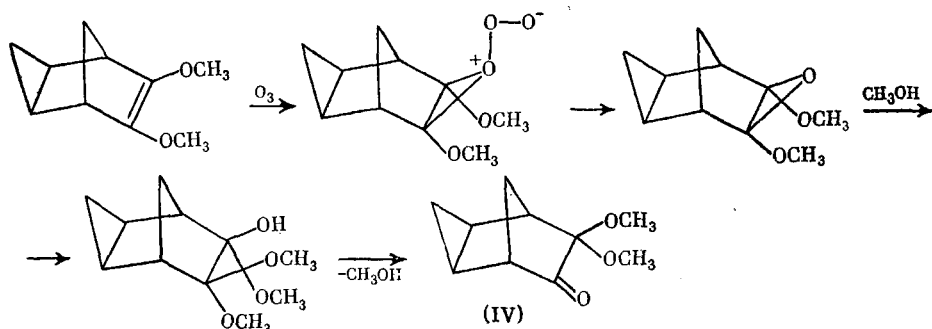
Примозониды других олефинов менее устойчивы. Снятые при -130° спектры ПМР примозонидов *цис*-олефинов содержат широкий и плохо разрешенный сигнал протонов кольца в области 4,35—4,40 м. д. [12, 13]. Более высокая стабильность примозонидов из *транс*-олефинов была подтверждена квантовомеханическими расчетами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

Для примозонидов обсуждались три вероятные структуры:

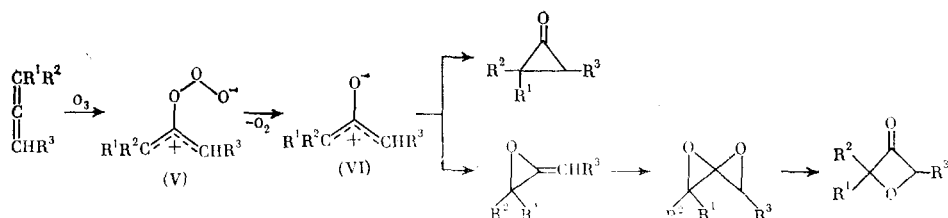


Образование пероксиэпоксида (IIIa), или σ -комплекса, может иметь место при озонировании пространственно-затрудненных олефинов, когда продуктами реакции являются эпоксиды [16—18]. Обнаружение «аномального» продукта озонлиза (IV) также связано с образованием σ -

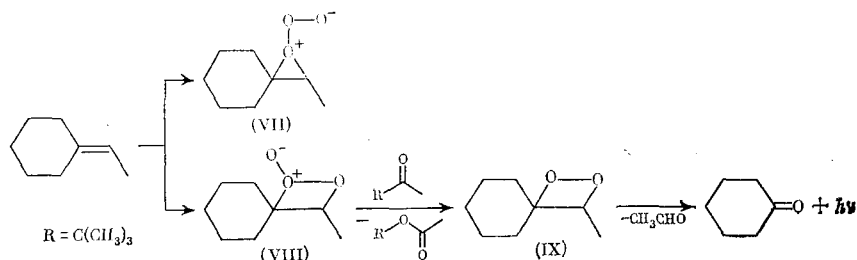
комплекса [19]:



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



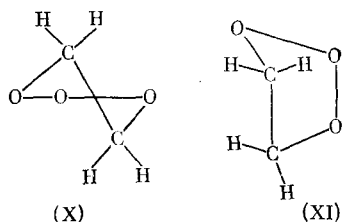
Согласно «унифицированной концепции» [21], предполагалось, что присоединение озона к двойной связи соединения, например этилиденциклогексана, дает пероксиэпоксид, или σ -комплекс (VII), который затем превращается в четырехчленный молозонид Штаудингера (VIII), способный окислять присутствующие в избытке 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].

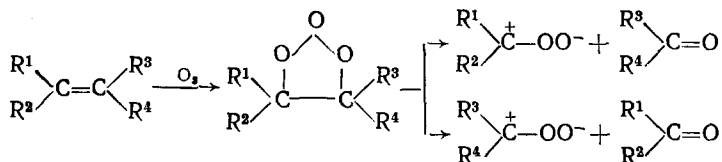
Решающим аргументом в пользу 1,2,3-триоксолановой структуры примозонида (IIIв) перед молозонидом (IIIб) послужили данные ПМР-спектров [13, 24]. В спектрах примозонидов симметрично дизамещенных олефинов обнаружен только один сигнал метиновых протонов кольца, тогда как в случае реализации структуры (IIIб) эти протоны были бы не эквивалентны. Хотя в пероксиэпоксиде (IIIа) 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 двоевязанном 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].



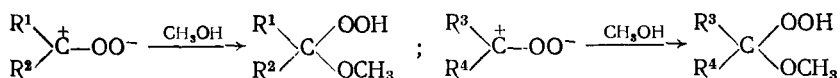
Таким образом, в результате электрофильного 1,3-диполярного циклоприсоединения озона к углерод-углеродной двойной связи образуется примозонид, в большинстве случаев имеющий структуру 1,2,3-триоксолана.

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 озонлиза при озонировании в инертных растворителях, образование α -замещенных гидропероксидов при озонировании в «участвующем» протондонорном растворителе типа НХ (Х=ОН, ОР, ОСОР, 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:

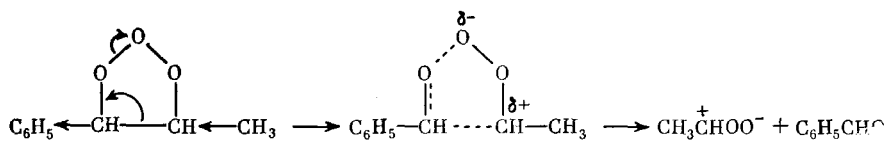


На многих примерах было показано [11, 36], что направление распада примозонида определяется главным образом индуктивным эффектом заместителей, тогда как мезомерный эффект играет второстепенную роль [37]. Направление расщепления примозонидов удобно исследовать, анализируя продукты реакции цвиттер-ионов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

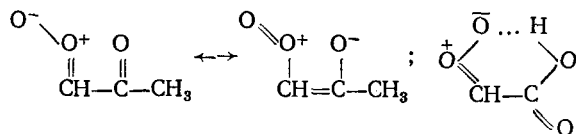
ответствуют исходным цвиттер-ионам [38—40]:



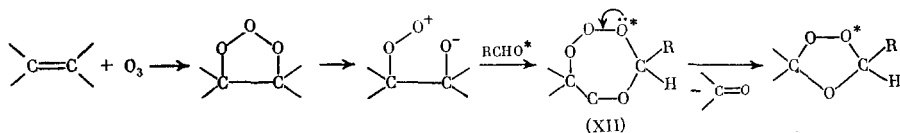
Установлено, что электронодонорные группы при двойной связи способствуют образованию цвиттер-иона с соседним углеродным атомом вследствие понижения на нем локального положительного заряда, соответственно электроноакцепторные заместители дестабилизируют цвиттер-ион и облегчают образование карбонильного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



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

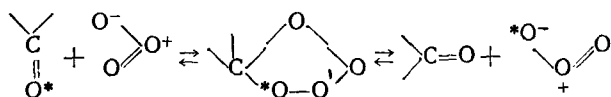


Предложен [43—46] альтернативный механизму Криге путь к озониду через семичленный циклический интермедиат (XII) — продукт атаки примозонида молекулой альдегида. Главным доводом в пользу нового механизма явился факт существенного вхождения изотопной метки ^{18}O в пероксидный мостик озонида, обнаруженный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

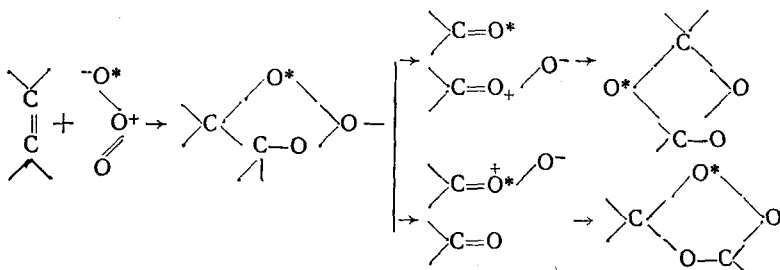


Результаты озонолиза *цис*- и *транс*-диизопропилэтиленов в присутствии ^{18}O -изобутиральдегида подтвердили вхождение метки преимущественно в пероксидный мостик [47]. Однако при озонировании фенолзамещенных этиленов в присутствии ^{18}O -бензальдегида [42, 48, 49], а впоследствии и низших олефинов (этилена, пропилена, *цис*- и *транс*-2-бутенов) 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 озонида пытались объяснить постулированием обратной обменной [2+3] реакции между альдегидом и озоном [53]:

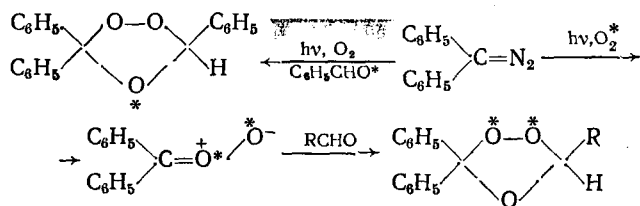


В результате такой реакции метка может перейти в молекулу озона и через него — в любое положение озонида:

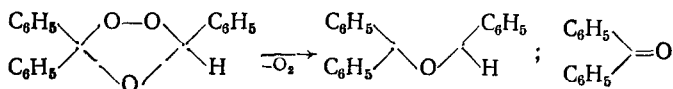


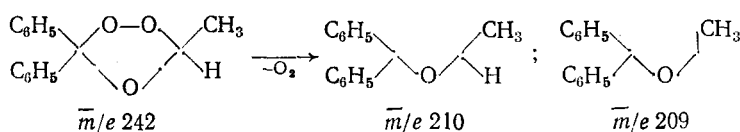
Хотя возможность такой обменной реакции озона с альдегидом и не исключена, однако в условиях озонирования она вряд ли может заметно конкурировать с очень быстрой реакцией озона с олефином.

Противоречия в результатах по распределению метки ^{18}O в озониде, по-видимому, объясняются различиями в методах анализа. В работах [22, 45, 54] использовали восстановление озонида алюмогидридом лития с последующим масс-спектрометрическим 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 озонида. Такие озониды были синтезированы фотоокислением дифенилдиазометана в присутствии бензальдегида или ацетальдегида [55—58]:

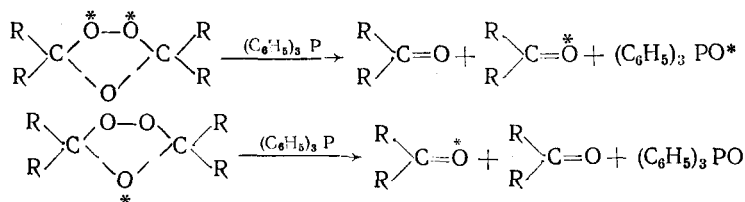


Для анализа распределения метки в озонидах используют молекулярный ион и фрагмент $\text{M}-32^+$ [42, 48, 58]:





Меченые озониды восстанавливали трифенилфосфином. Масс-спектрометрический анализ образовавшегося трифенилфосфиноксида 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 диизопропилозонида — продукта совместного озонолиза диизопропилэтилена и ^{18}O -изобутиральдегида — метка находится только в эфирном положении, о чем свидетельствовало отсутствие ^{18}O в трифенилфосфиноксиде.

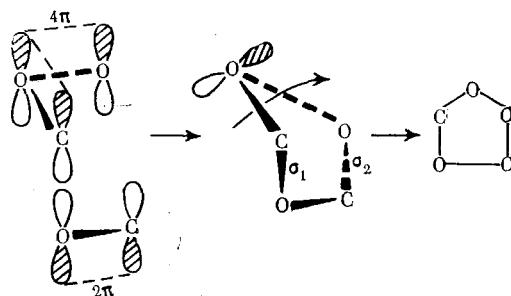
Таким образом, механизм превращения примозонида в 1,2,4-триоксолан через цвиттер-ион следует признать единственно правильным. Механизм Криге подтвержден экспериментально фактом включения изотопной метки ^{18}O при совместном озонолизе олефина и меченого альдегида исключительно в эфирный мостик озонида.

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].

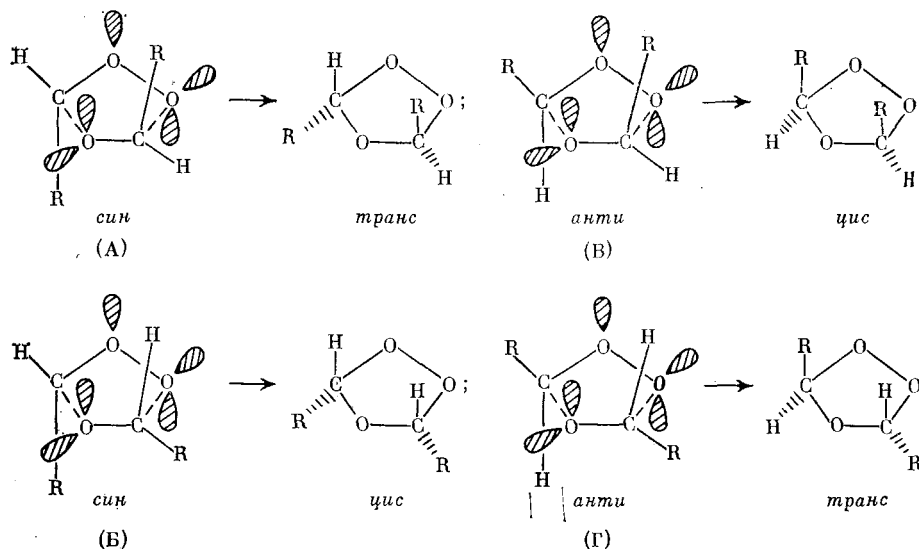
Конфигурация симметричного дизамещенного озонида определяется путем расщепления его на антиподы. Получение оптически активной формы одного из 3,5-диизопропил-1,2,4-триоксолана позволило, например, сделать вывод о *транс*-конфигурации данного изомера [63], поскольку *цис*-изомер является *мезо*-формой 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 электрона-

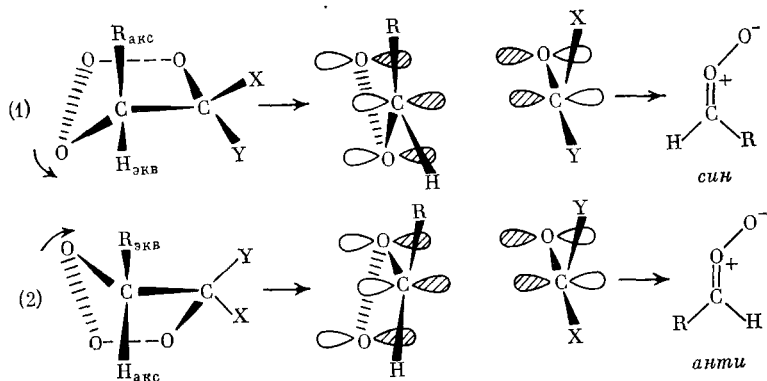
ми. Следовательно, процессы образования первичного и конечного озонидов можно классифицировать как супра,супра присоединение 4π - и 2π -систем, подчиняющееся законам симметрии:



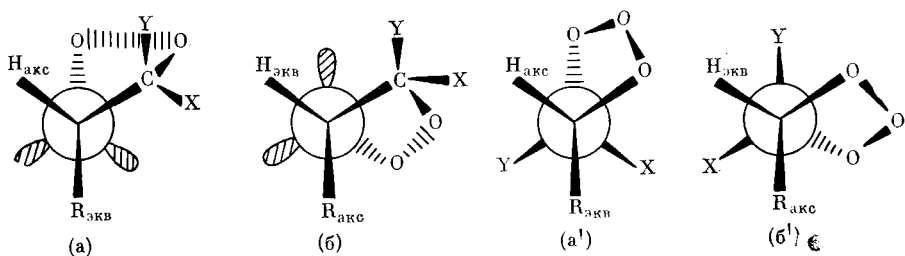
В момент приближения карбонила к *син*-цвиттер-иону заместители R в переходном состоянии могут ориентироваться двумя способами (А) и (Б). Переходное состояние (А) приводит к *транс*-, а (Б) — к *цис*-озониду. Для *анти*-цвиттер-иона модель переходного состояния (В) дает *цис*-, а (Г) — *транс*-конфигурацию озонида. Очевидно, модели (А) и (В) должны быть предпочтительными, поскольку объемные группы альдегида 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:



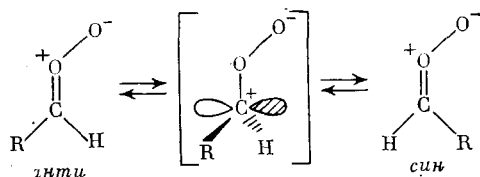
Для распада первичного озонида на цвиттер-ион и карбонил необходимо, чтобы кислород, соседний с атомом углерода, переходящим в цвиттер-ион, вышел из «плоскости» кольца примозонида. Это переходное состояние имеет конформацию конверта с аксиальной (путь 1, ведущий к *син*-цвиттер-иону), либо экваториальной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



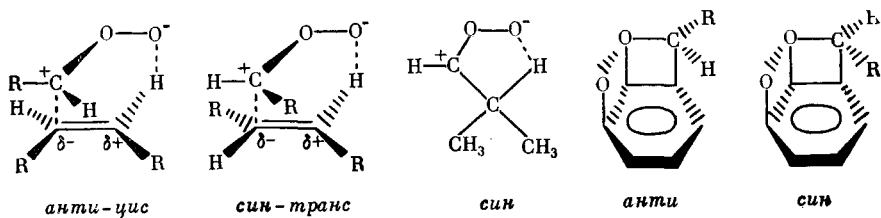
Чтобы определить, какой путь предпочтителен для конкретного олефина, достаточно знать относительную стабильность двух возможных переходных состояний. При такой оценке необходимо учитывать взаимодействия заместителя с кольцом и другим заместителем при соседнем атоме углерода. Эти взаимодействия хорошо видны в проекционных формулах Ньюмена с осями 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:



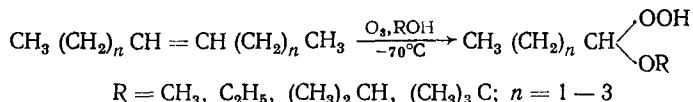
Выявление комплексообразования и равновесного взаимопревращения стереоизомерных карбонилоксидов важно для понимания тонкой структуры цвиттер-иона. Недавно проведенные расчеты [31] показали, что как озон, так и карбонилоксид в основном состоянии являются синглетными бирадикалами. Однако экспериментальные 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 бирадикала не нашли строгих экспериментальных подтверждений.

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

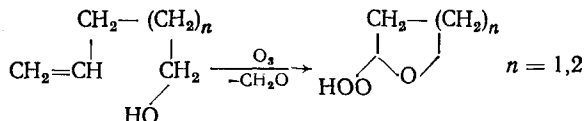
Растворитель оказывает решающее влияние на структуру перекисного продукта озонлиза. При озонировании олефинов в протонодонорных растворителях (спиртах, карбоновых кислотах, воде) цвиттер-ион стабилизируется, как правило, за счет присоединения молекулы растворителя, давая α -замещенные гидропероксиды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

Из перекисных продуктов озонлиза симметричных олефинов выделены индивидуальные алкоксигидропероксиды [73].



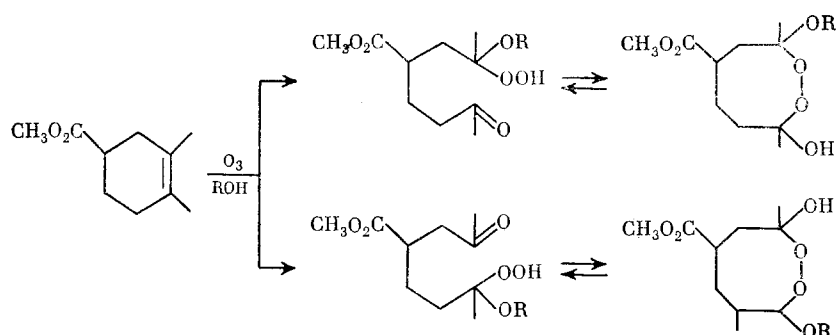
При озонировании *цис*-9-октадецена в различных спиртах ($\text{C}_4 - \text{C}_{16}$) и монокарбоновых кислотах ($\text{C}_2 - \text{C}_{18}$) или в инертном растворителе, содержащем те же спирты или карбоновые кислоты в эквимольном количестве, образуются соответствующие α -алкокси- и α -ацилоксигидропероксиды [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]:

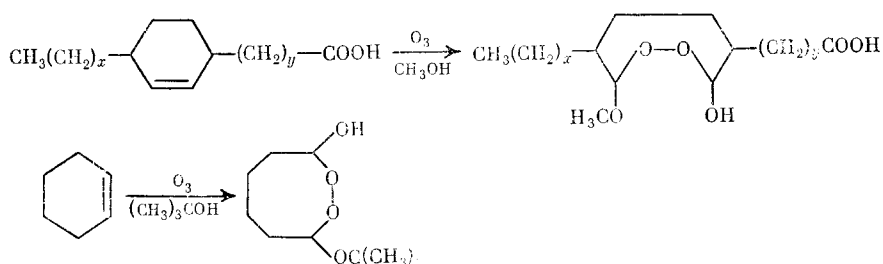


В результате взаимодействия гидропероксидной и формильной групп образуются α, α' -дизамещенные пероксиды. В зависимости от природы олефина продукты этой реакции могут иметь разное строение. Если из линейных олефинов образуются преимущественно мономерные соединения [78], то в случае производных циклогексена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

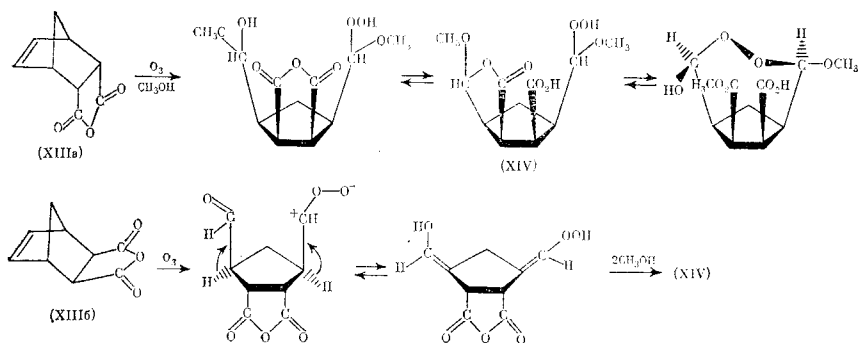
ко из циклогексенов с объемными заместителями образуются мономерные циклические пероксиды [81, 82]:



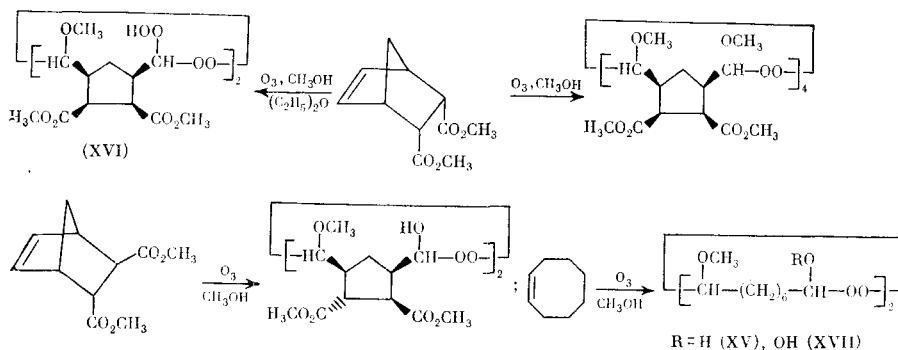
Мономерные α -метоксигидропероксиды получают при озонировании алкилиден- и бензилиденамантанов в метаноле [83]. Направление внутримолекулярного взаимодействия гидропероксидной и формильной групп может регулироваться наличием объемных заместителей в соседнем с двойной связью положении [84] или радикалами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



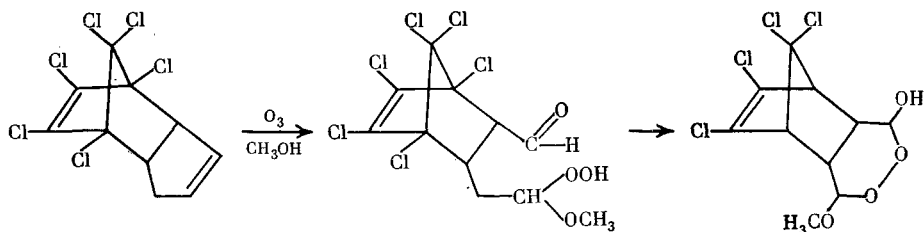
Если формильная и гидропероксидная группы сближены в пространстве, как например в продукте озонлиза норборнена [85], то мономерный гемиперацеталь является главным продуктом реакции, а при озонировании карбоксилпроизводных норборнена получают исключительно мономерные пероксидные соединения вследствие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



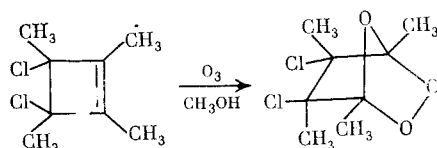
С другой стороны, при озонировании диметилевых эфиров стереоизомерных бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот образуются исключительно олигомерные пероксиды, причем на степень олигомеризации влияет стереохимия метоксикарбонильных групп [87]. В случае циклооктена получен циклический бис(гемиперацеталь) (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].



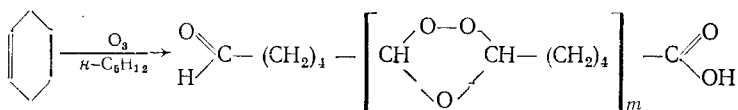
Пространственное влияние может быть столь велико, что при озонировании, например, замещенного циклобутена в метаноле атака цвиттер-иона растворителем исключается и образуется соответствующий озонид [91]:



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

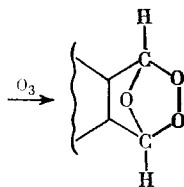
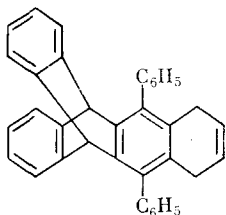
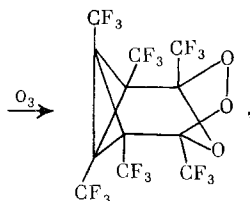
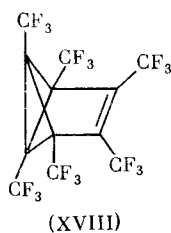
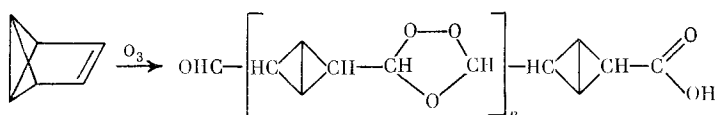
Основными продуктами озонирования ациклических олефинов в инертных растворителях являются мономерные озониды [34, 93], но образуются и олигомерные. Выход последних зависит от полярности растворителя и структуры олефина [34, 94]. Из пространственно затрудненных шестичленных олефинов получают почти исключительно

олигомерные продукты [95]:

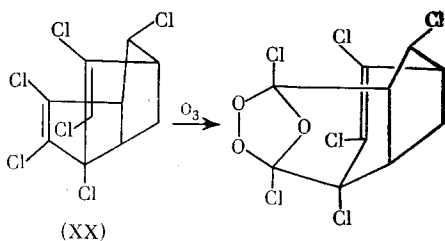
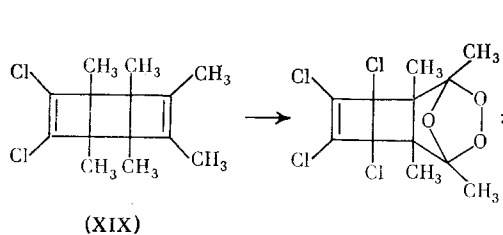


Озонирование циклопентена и циклобутена дает мономерные озониды [18, 96—98], хотя отмечалось образование олигомеров и в этом случае [95].

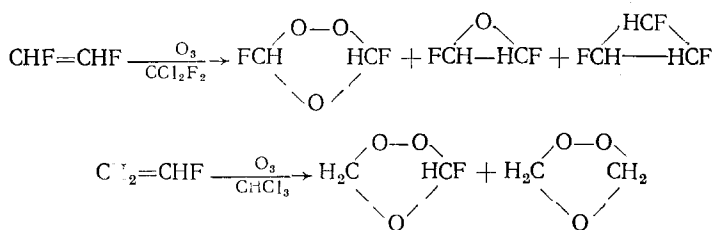
Из гексахлорбицикло[2,2,1]гепта-2,5-диена [90] и бензвалена [99] получаются олигомерные озониды. Однако гекса(трифторметил)производное (XVIII) с хорошим выходом дает мономерный озонид [100]. Из-за стерических причин мономерные озониды образуются также из полиядерных гидроароматических углеводородов [101].



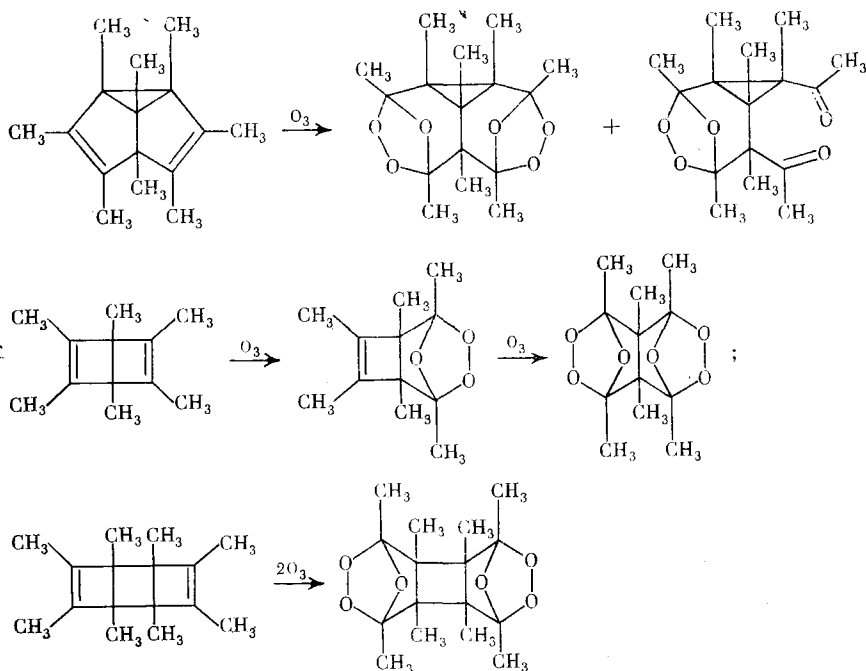
При наличии (например в соединении (XIX)) двойных связей с электронодонорными и электроакцепторными заместителями атакуется связь с большей электронной плотностью [89]. В полициклическом соединении (XX) была проозонирована одна из хлорзамещенных двойных связей [102].



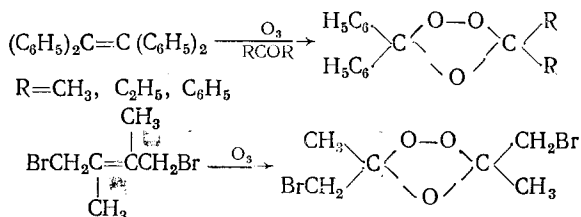
Озонирование *цис*- и *транс*-1,2-дифторэтиленов дает смесь озонида (30%), эпоксида (15%) и трифторциклопропана (0,4%) [103], тогда как из фторэтилена образуется смесь озонидов [104]:



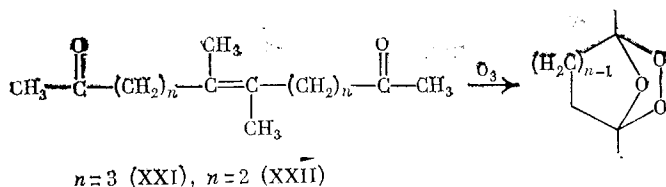
При озонировании октаметилсемибульвалена [96, 105], гексамети-
бицикло[2,2,0]гексадиена-2,5 [106] и октаметилтрициклооктадиена
[107] получаются соответствующие диозониды:



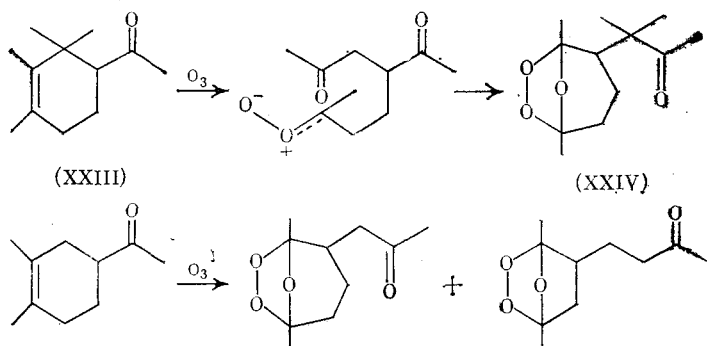
Озонированием соответственно замещенных олефинов в избытке ке-
тона синтезированы три- [108] и тетразамещенные [109] «перекрест-
ные» озониды. Если возникающая при расщеплении олефина кетогруп-
па активирована электроотрицательным заместителем, то с высоким
выходом образуются «собственные» озониды [110].



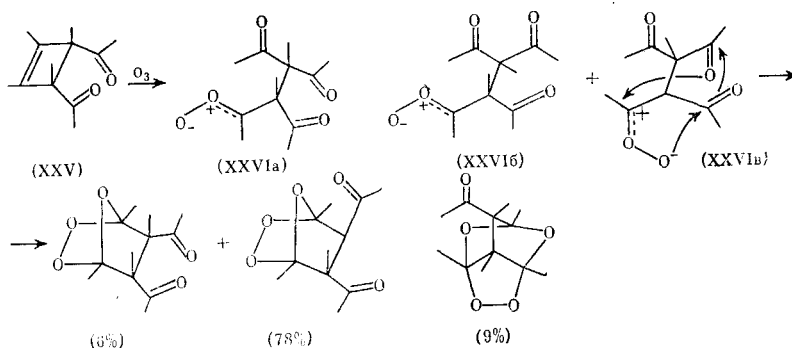
В случае, если в молекуле олефина присутствует кетогруппа, имеет
место конкуренция внутри- и межмолекулярных реакций. Так, при оз-
онировании дикетоалкенов (XXI), (XXII) внутримолекулярная реакция
циклизации преобладает, и с хорошими выходами образуются озони-
ды диметилциклопентена и -циклобутена соответственно [111]:



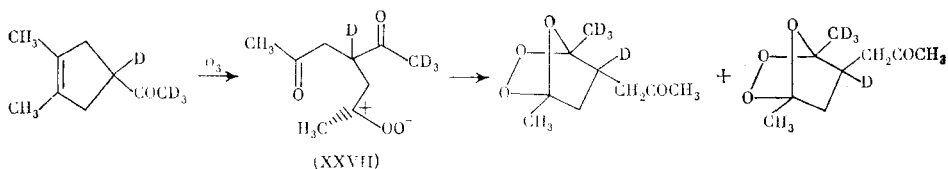
При озонировании кетотренинов наблюдается внутримолекулярная конкуренция двух карбонильных групп. Из-за стерических препятствий со стороны гемеинальных метильных групп в случае «кетона Даллакера» (XXIII) образуется лишь озонид замещенного циклопентана (XXIV); в отсутствие этих метильных групп получают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



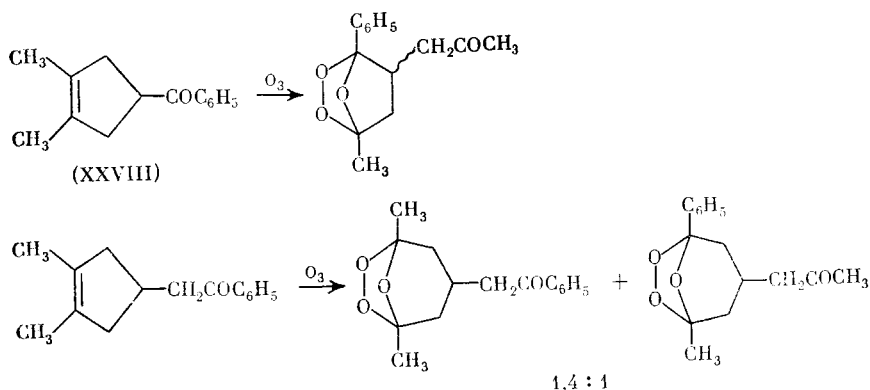
Цвиттер-ион, образующийся при озонировании симметрично замещенного циклобутана (XXV), может иметь разные конформации (XXVIa—в), что приводит соответственно к трем продуктам [113]:



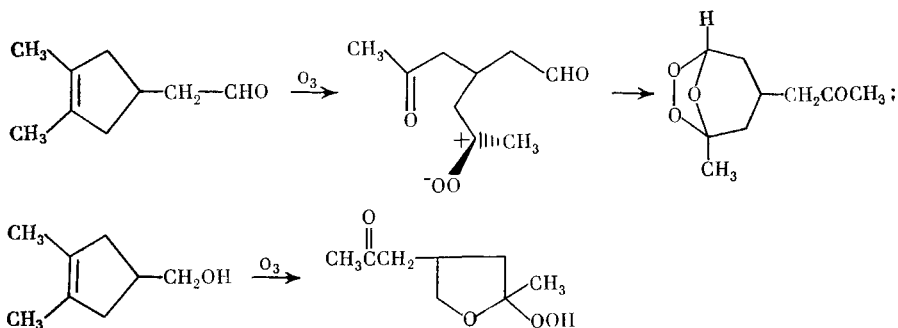
В молекуле цвиттер-иона (XXVII), имеющего две ацетильные группы, взаимодействие происходит с ближайшей, поскольку это ведет к более устойчивому озониду циклобутана [26]:



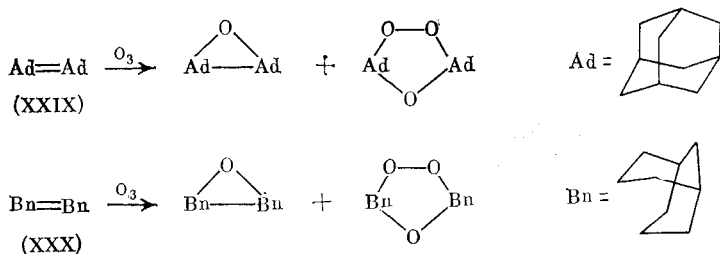
По этой же причине при озонировании соединения (XXVIII) предпочтительно протекает реакция цвиттер-иона с бензоильной, а не с более активной ацетильной группой. Если карбонильные группы находятся в равном положении, то проявляется большая активность ацетильной группы [26]



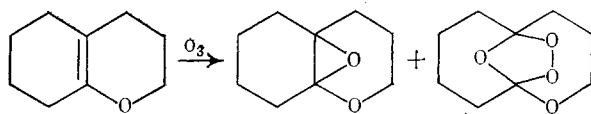
При наличии формильной или гидроксильной групп цвиттер-ион реагирует с ними, а не с ацетильной группой [26]:



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



Аналогичная картина наблюдается при озонировании тетрагидрохромона [115]:



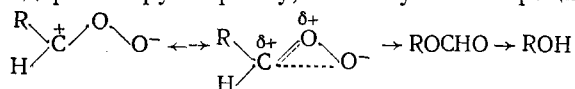
Пространственные затруднения могут быть настолько значительными, что двойная связь становится инертной по отношению к озону.

$$\text{Ad}=\text{CHR} \xrightarrow{\text{O}_3} \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ad} \quad \text{CHR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$

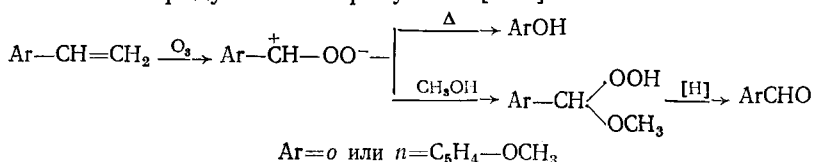
$\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}]{\text{O}_3} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}^+-\text{O}-\text{O}^- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{OOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \rightarrow \dots \\
 \text{(XXXI)} \qquad \qquad \qquad \text{(XXXII)} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{HOO} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{(XXXV)} \\ \text{HOCH}_2 \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{(XXXI)}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{OOH} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \dots \\
 \text{(XXXIII)} \\
 \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{(XXXIV)} \end{array}
 \end{array}$$

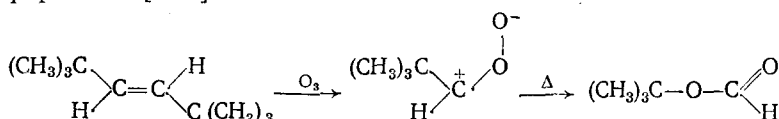
Аномальные продукты озонлиза обычно обнаруживаются, если цвиттер-ион содержит группировку, склонную к миграции [16]:



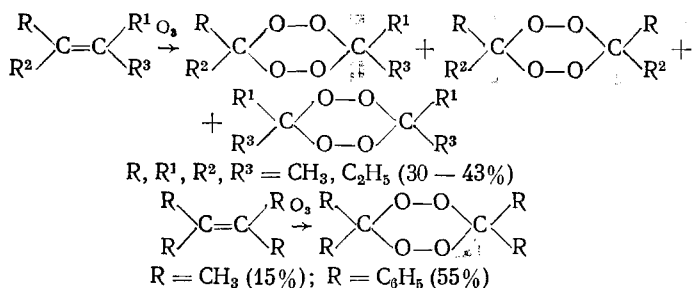
Такая перегруппировка характерна для цвиттер-ионов, генерируемых из замещенных стиролов [118]. Если же цвиттер-ион связывать метанолом, то аномальные продукты не образуются [119]:



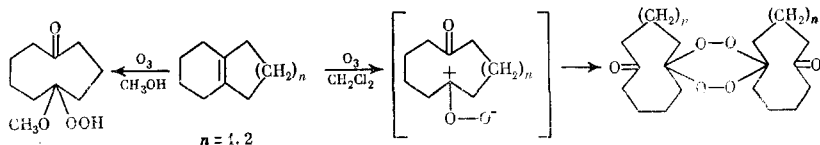
Алкильные группы значительно менее склонны к миграции. При озонировании даже *транс*-ди-*трет*-бутилэтилена образуется лишь 5% *трет*-бутилформиата [118].



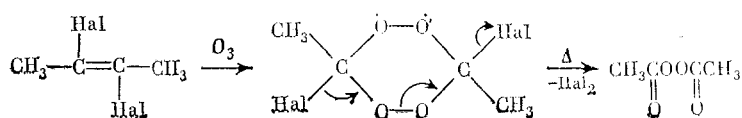
При проведении реакции в инертных растворителях наряду с озонидами нередко отмечается образование димерных и олигомерных пероксидов [32, 110, 120]. Выход этих соединений в сильной степени зависит от строения олефина. Так, если при озонировании α -олефинов образуются следы димерных пероксидов [11, 16],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



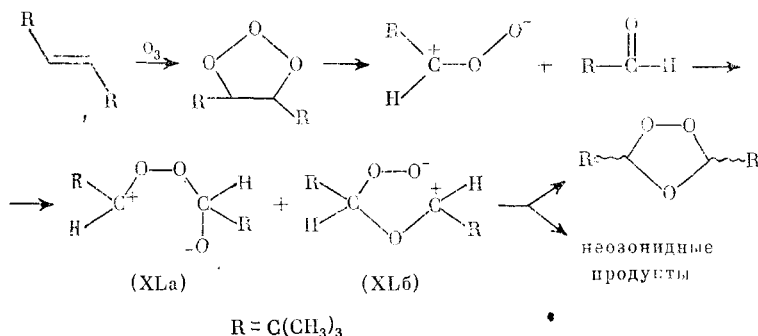
Димеризация цвиттер-ионов из 4,5,6,7-тетрагидроиндана [122] и 9,10-окталина [123] приводит к соответствующим циклическим дипероксидам. Димеризация не происходит, если озонирование проводить в метаноле [122]:



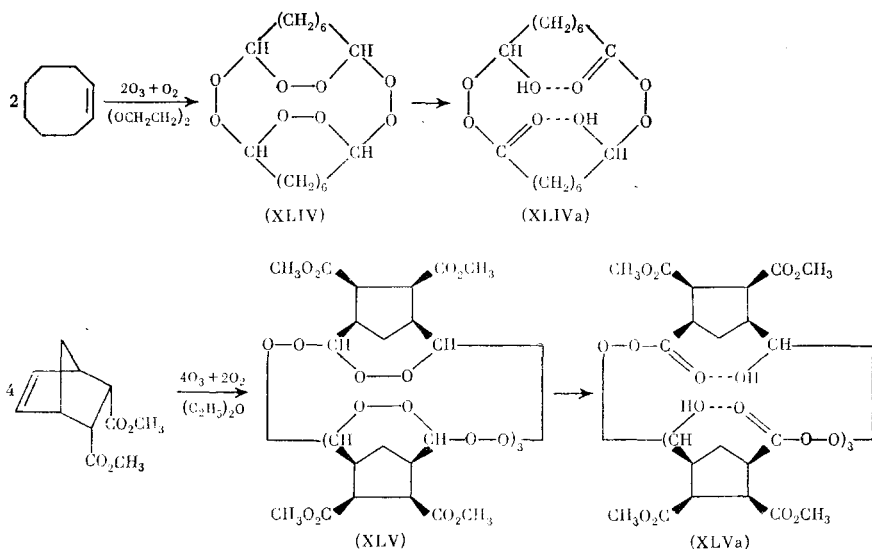
Из *транс*-2,3-дибром-2-бутена получается диацетилпероксид, вероятно, через промежуточный циклический дипероксид [124]. В случае ди-хлорпроизводного выделен кристаллический димерный α -хлорпероксид [125]:



Влияние природы растворителя на образование озонидов детально исследовано на примере *транс*-ди-*tert*-бутилэтилена [71]. Показано, что озонид образуется только в неполярных растворителях (углеводородах), тогда как в хлористом метиле, 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 комбинацией цвиттер-иона и альдегида. В неполярном растворителе интермедиат (XLа) [71] или (XLб) [126] циклизуется в озонид, тогда как полярный растворитель сольватирует его, увеличивая время жизни и вероятность побочных процессов (реакции с карбонилксидом, альдегидом, полимеризация) [71]:



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

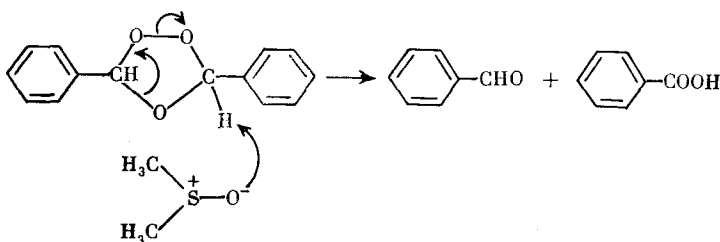


IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА

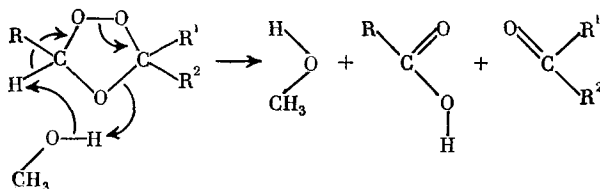
При озонировании олефинов достигается степень окисления, промежуточная между альдегидом и карбоновой кислотой. Превращения озонидов и других перекисных продуктов озонлиза можно разделить на два типа: протекающие без изменения достигнутой степени окисления (реакции расщепления) и с ее изменением (реакции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

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

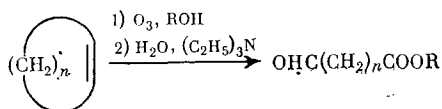
Обычными продуктами расщепления озонидов являются соответствующие альдегиды и карбоновые кислоты [16, 34]. В водной среде озониды расщепляются с трудом [16]. Однако под влиянием сильно сольватирующих растворителей (диметилсульфоксида, диметилформамида, аминов) фрагментация озонида стильбена протекает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



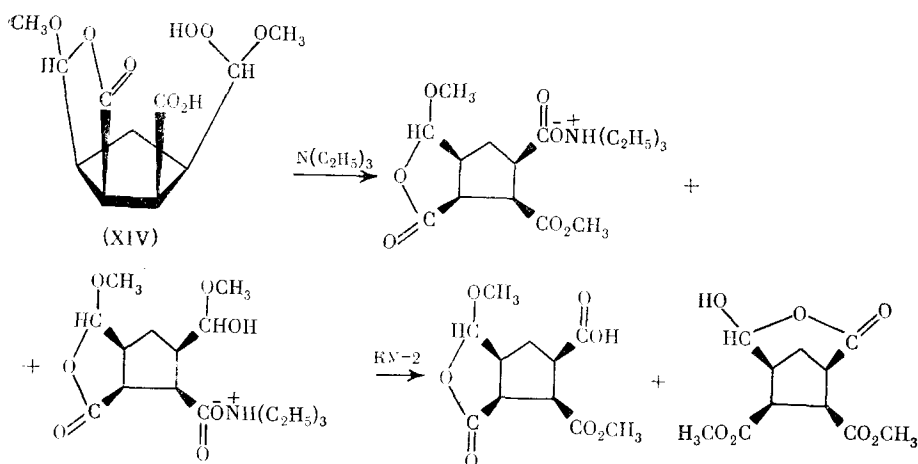
В метаноле и бензиловом спирте скорость фрагментации озонидов существенно выше, чем в бензоле, диизопропиловом эфире, диоксане, тетрагидрофуране [65, 129]. Сольволиз озонидов протекает с одинаковой скоростью в нейтральной и слабокислой средах; в щелочном растворе процесс ускоряется. Изотопный эффект, наблюдавшийся при метаболизе 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]:



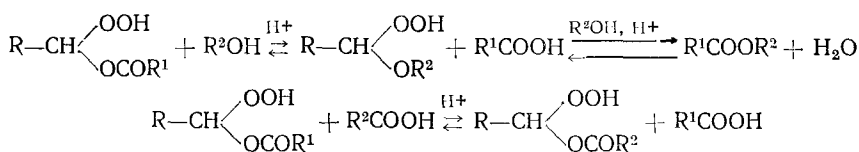
α -Замещенные гидропероксиды расщепляются легче озонидов [130]. Так, гидролиз алкоксигидропероксидов из циклических олефинов дает эфиры соответствующих ω -формилкарбоновых кислот с выходом 85% [131]:



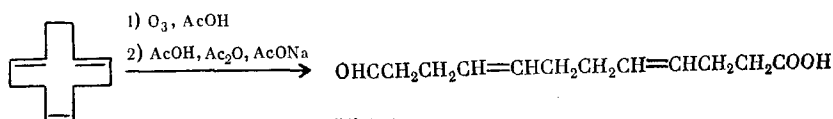
Изомеризация гидропероксидной группировки в карбоксилатную наблюдалась при взаимодействии пероксида (XIV) с триэтиламином [86]:



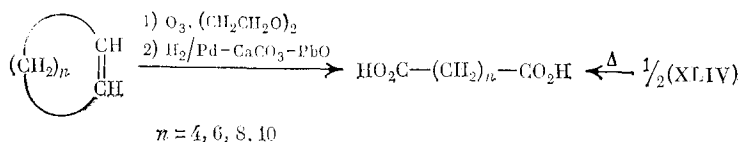
α -Ацилоксигидропероксиды подвергаются переэтерификации [132]:



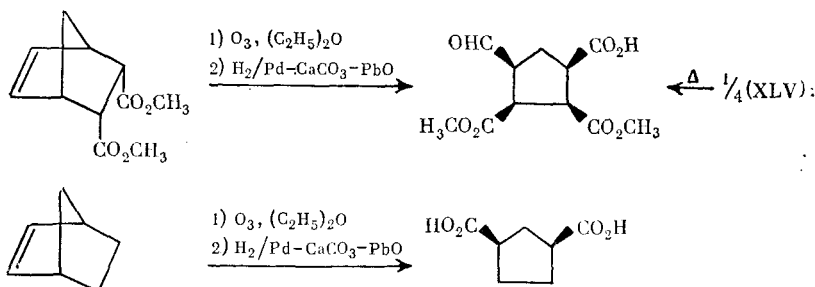
Ацидолиз продукта дозированного озонолиза циклических полиолефинов в уксусной кислоте приводит к ненасыщенным ω -формилкарбоновым кислотам [133]:



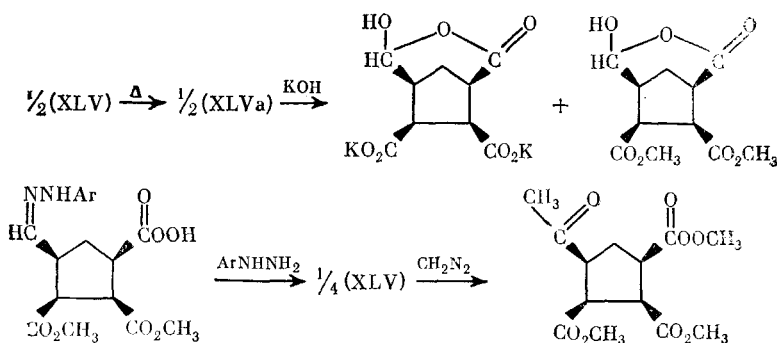
Изомеризация и расщепление обогащенных активным кислородом пероксидов, образующихся при озонировании циклоолефинов в эфирных растворителях [88], приводит к соответствующим α, ω -дикарбоновым кислотам, что представляет собой новый метод синтеза карбоновых кислот, не требующий стадии доокисления после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



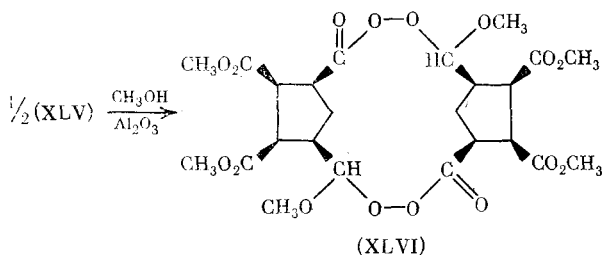
Фрагментация пероксида (XLV) дает соответствующую формилкарбоновую кислоту, тогда как при озонолизе 2-норборнена в эфирном растворителе образуется *цис*-1,3-циклопентандикарбоновая кислота [127].



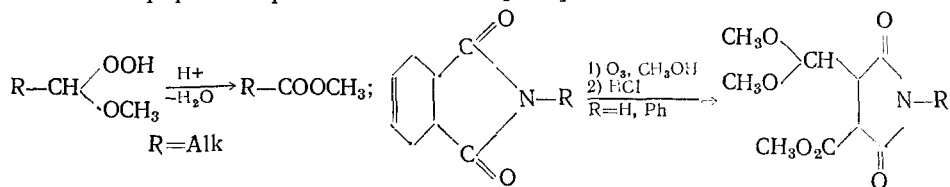
Фрагментация пероксида (XLV) протекает также в щелочном растворе, а при взаимодействии его с диазометаном или 2,4-динитрофенилгидразином образуются перкислотные группы [127]:



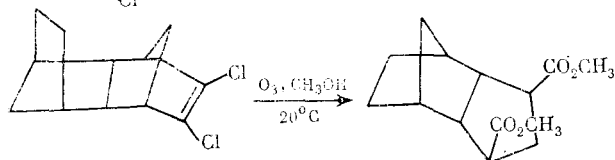
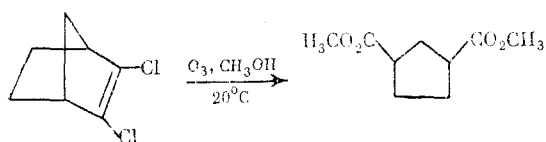
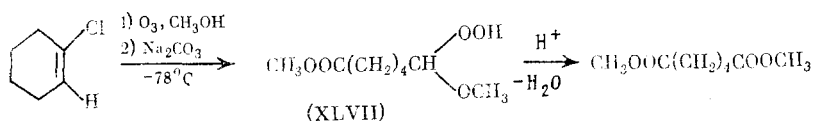
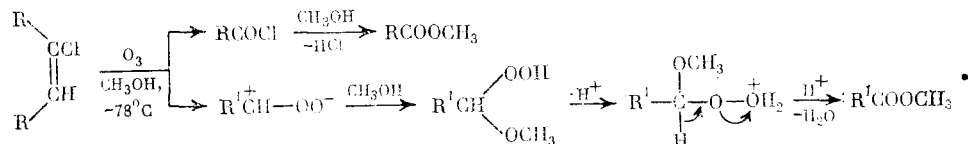
При элюировании метанолом с окиси алюминия тетрамерный пероксид (XLV) превращается [127] в димерный α -метоксиперэфир (XLVI):



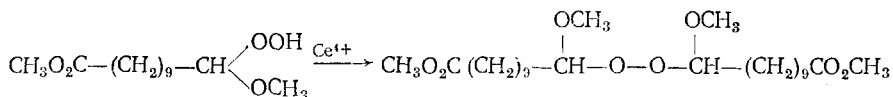
Алкоксигидропероксиды из тризамещенных и несимметрично дизамещенных олефинов быстро гидролизуются в соответствующие кетоны и спирты [137]. Пероксиды из симметрично дизамещенных олефинов в этих условиях не дают с хорошим выходом альдегидов. Обработкой хлористым водородом метоксигидропероксиды количественно превращаются 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 пероксиды легко разлагаются, превращаясь в соответствующие метилкарбоксилаты. Нейтрализацией выделяющегося хлористого водорода удастся сохранить метоксигидропероксид (XLVII) [138, 140]:

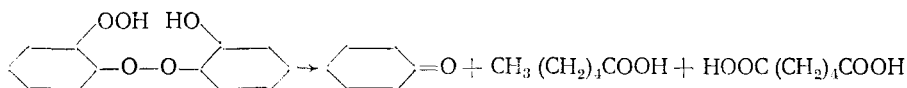


Окисление α -алкоксигидропероксидов перййаммонийнитратом приводит к кристаллическим бис(алкокси)пероксидам [129]:

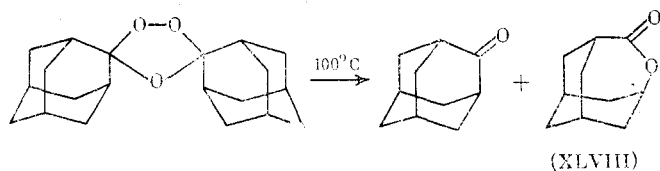


Как и в случае гидролиза, основными продуктами термического распада озонидов являются соответствующие альдегиды и карбоновые кислоты [1, 11, 141].

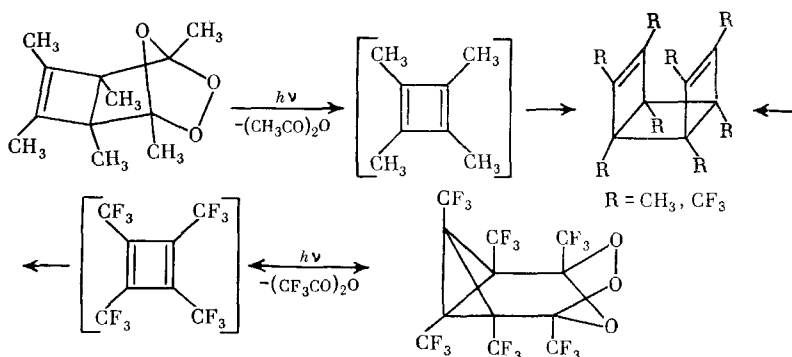
Нагревание в кипящем толуоле α -окси- α -гидропероксидициклогексилпероксида дает преимущественно циклогексанон (25%) и с меньшим выходом капроновую (8%) и адипиновую (4%) кислоты [28]:



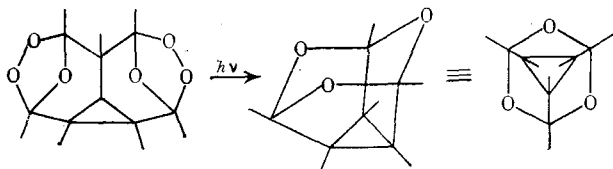
Термическое, а в последнее время и фотохимическое расщепление озонидов стало перспективным направлением в органическом синтезе [142]. Так при термоллизе [96, 142] озонида *бис*-адамантилидена образуются адамантанон и лактон (XLVIII) [114]:



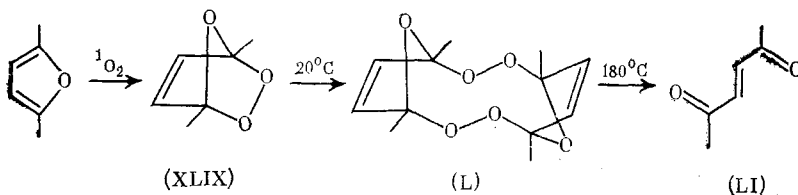
Фотолиз моноозонидов гексаметилбензола Дьюара [143] и *гексакис*(трифторметил)бензвалена [100] приводит к *син*-димерам тетраметил- и *тетракис*(трифторметил)циклобутадиена:



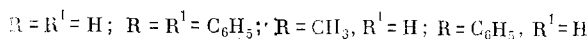
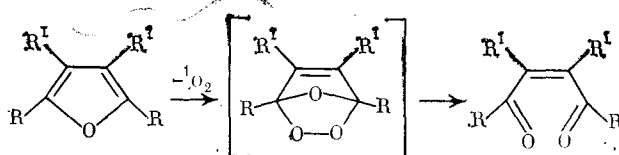
Фотолиз диозонида октаметилсемибульвалена дает трикеталь нового типа [103]:



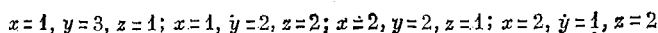
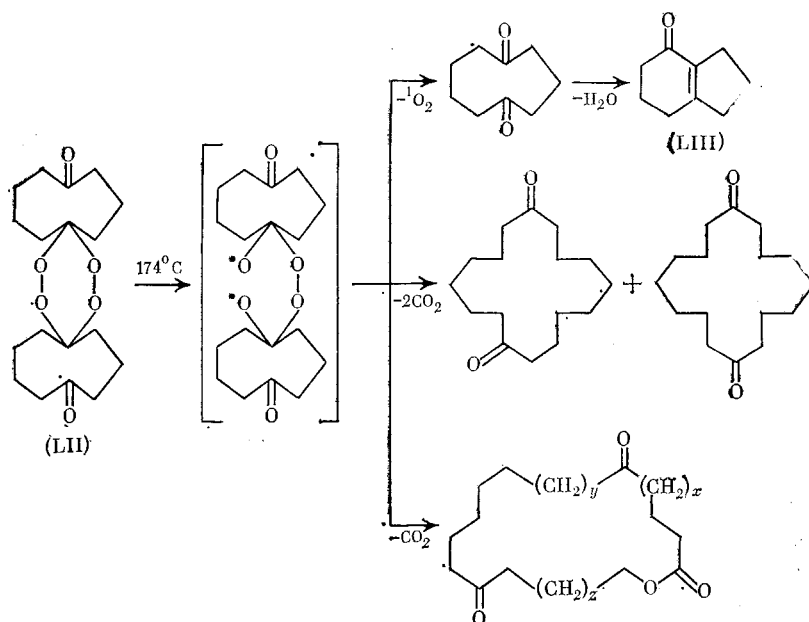
Как известно, озониды могут быть синтезированы не только озонированием олефинов [120]. Особый интерес представляет метод окисления производных фурана синглетным кислородом [144], который легко получается, например, из аддукта озона с трифенилфосфитом [145, 146] или с некоторыми другими соединениями [147]. В результате $[4+2]$ -циклоприсоединения образуются моноозониды 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 *цис*-диацилированных олефинов [142]:



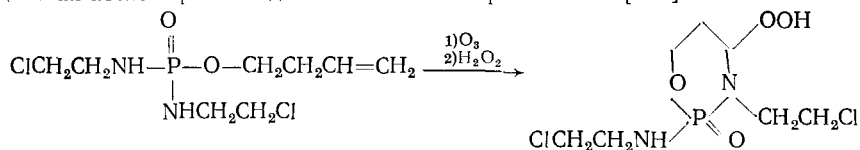
Термолиз и фотолиз циклических ди- и трипероксидов рассмотрен в обзорах [142, 148]. Такие пероксиды синтезируют обычно взаимодействием циклоалканонов с перекисью водорода [149]. В процессе озонолиза некоторых олефинов они образуются вследствие димеризации цвиттер-иона. Термическая или фотохимическая 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-циклононандион (18%), циклизующийся в соединение (LIII) в процессе выделения, смесь 1,8- и 1,9-циклогексадекандионов (50%) и четырех изомерных дикетогептадеканолидов (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 апротонных растворителях [160], аминокислоты [161]). В качестве окис-

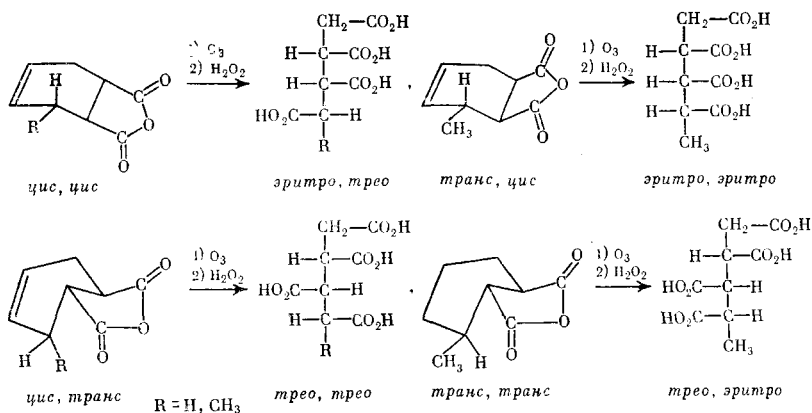
² В случае озонолиза алкениловых эфиров фосфадиаминов выделены пероксидные соединения после первой стадии окислительного разложения [152]:



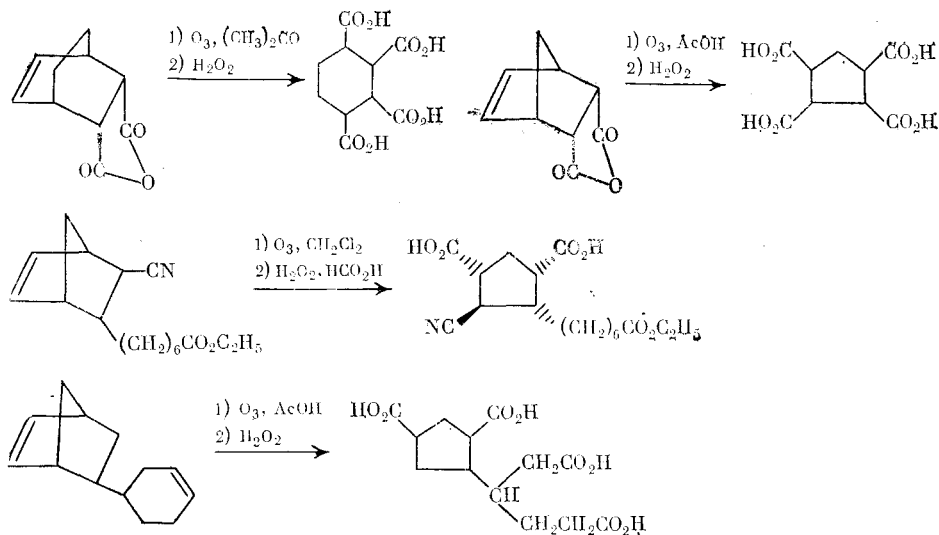
лителей используют суспензию окиси серебра в щелочном растворе [1, 34, 35], марганцевокислый калий [162], хромовую [163] и азотную [164] кислоты. Однако наиболее удобным и широко используемым реагентом является перекись водорода, обычно применяемая в смеси с муравьиной или уксусной кислотами [1, 35, 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 озонлизе циклических полиенов или циклоолефинов, содержащих функциональные группы, используют катализаторы, повышающие селективность процесса.

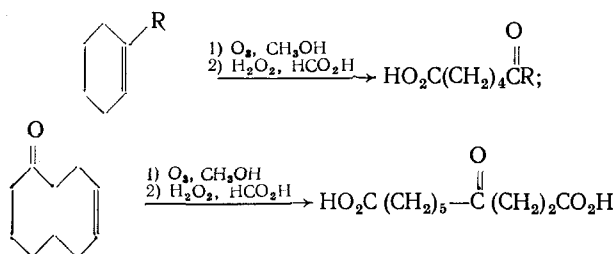
Озонлизом стереоизомерных Δ^4 -тетрагидро- и 3-метил- Δ^4 -тетрагидрофталевых кислот [173] синтезированы изомерные 1,2,3,4-бутан- [174—176] и -пентантетракарбоновые кислоты [177, 178]:



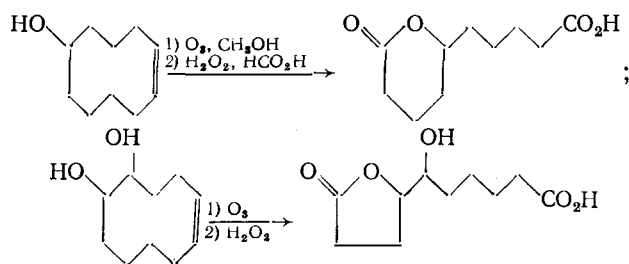
Из производных бициклических олефинов получены циклические поликарбоновые кислоты [179—181], а из алкенилциклогексенов — трикарбоновые кислоты [182]:



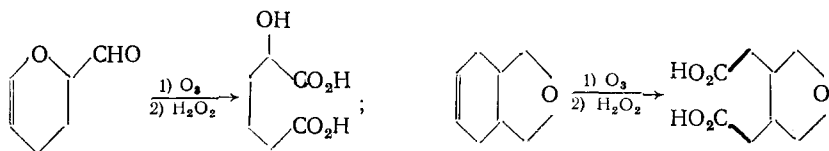
При окислительном озонолизе 1-алкилциклоалкенов [183] и циклоалкенов [184] получены кетокарбоновые и кетодикарбоновые кислоты соответственно:



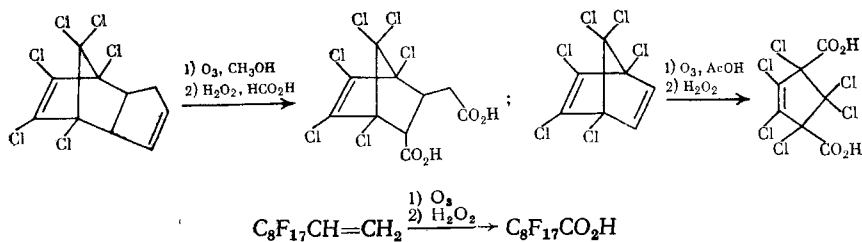
Озонолиз циклоолефинов, содержащих гидроксильную группу, привел к лактонам, гидролиз которых представляет путь к получению оксидикарбоновых кислот [185, 186]:



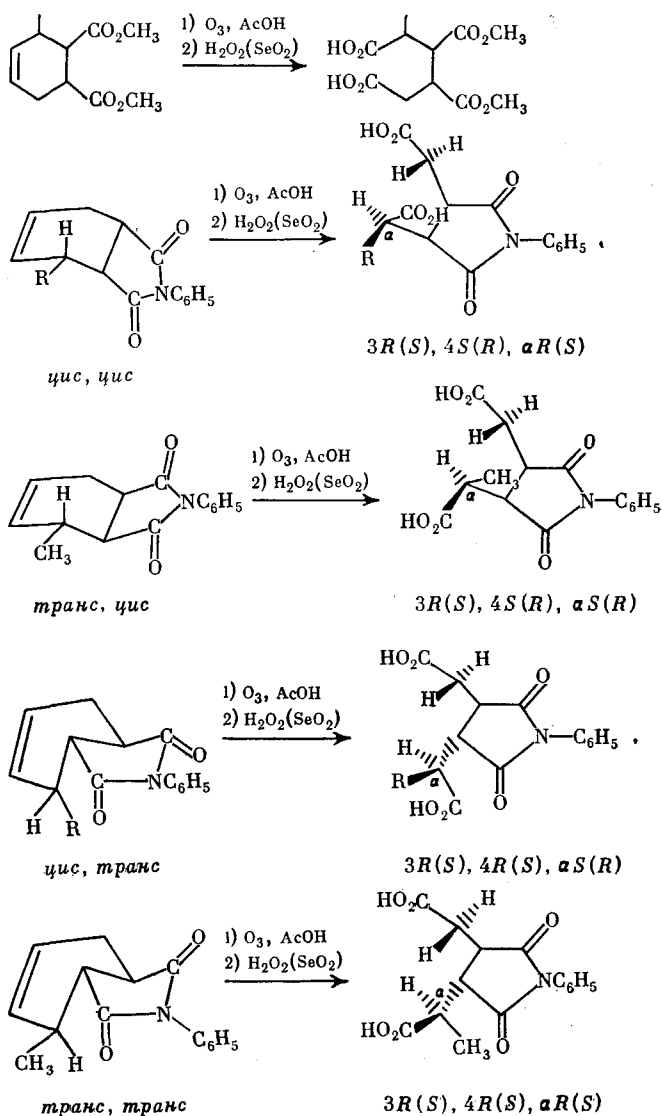
Из димера акролеина получена α -оксидикарбоновая кислота [187], а из циклоалкена, конденсированного с гетероциклом, производные тетрагидрофурана [188]:



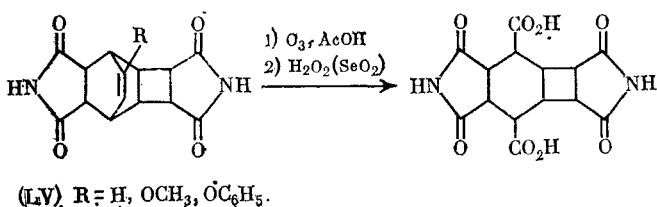
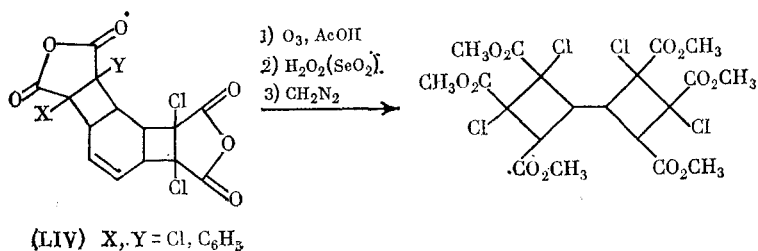
С целью синтеза полихлорированных [89, 90, 189] и -фторированных [190] ди- и монокарбоновых кислот озонировали соответствующие галогенпроизводные олефинов:



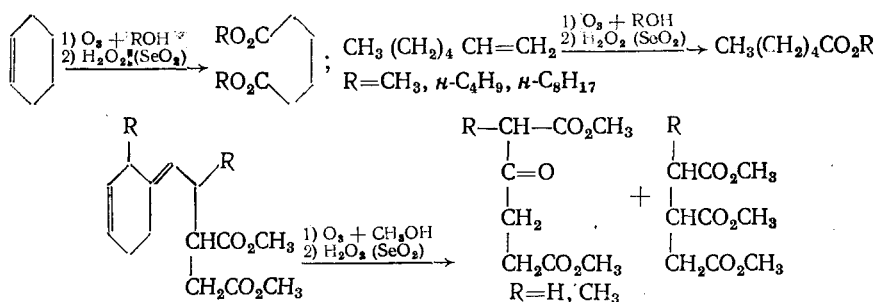
Окислительное разложение перекисных продуктов озонлиза, осуществляемое действием перекиси водорода, можно ускорить с помощью двуокиси селена [191—193], в присутствии которой процесс протекает в более мягких условиях с высокой селективностью. Это позволяет повысить на 10—30% выход и увеличить чистоту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



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

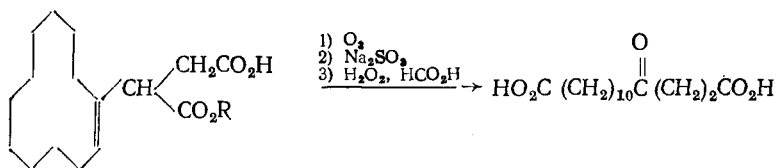


Окислительное разложение перекисных продуктов озонолиза олефинов в соответствующих спиртах привело к образованию эфиров карбоновых кислот [193, 199, 200]:



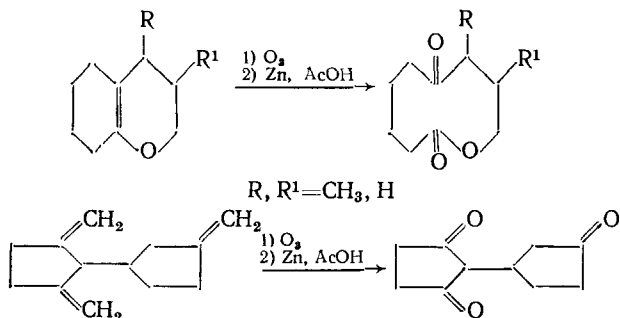
Окислительным озонолизом с участием пиридина сополимеры бутадиена с изобутиленом [150, 201, 202] и стиролом [203] превращены в соответствующие олигомеры с концевыми карбоксильными группами. Катализированным двуокисью селена окислительным разложением перекисного продукта озонолиза регулярного бутадиенстирольного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

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

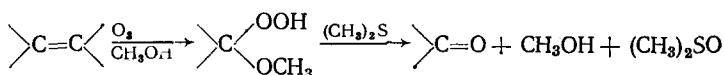


Разнообразные восстановители, применявшиеся для превращения перекисных продуктов озонолиза в альдегиды и кетоны, приведены в обзорах [16, 34, 207]. Из традиционных реагентов в последние годы использовали бисульфит натрия [208], закисные соли металлов [209—211], иодиды щелочных металлов [212], тиосульфат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

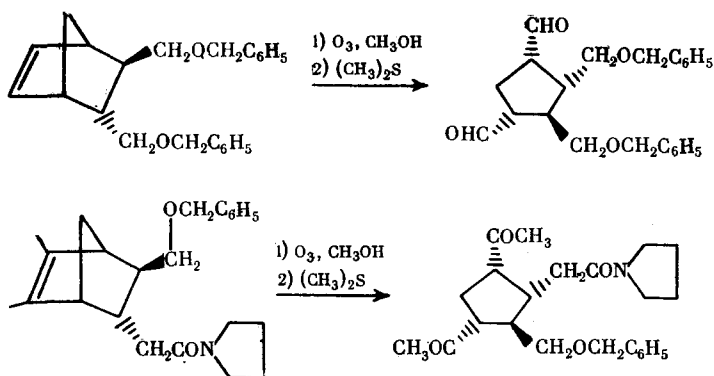
водных тетрагидрохромона [220] и циклоолигомеров аллена [221]:



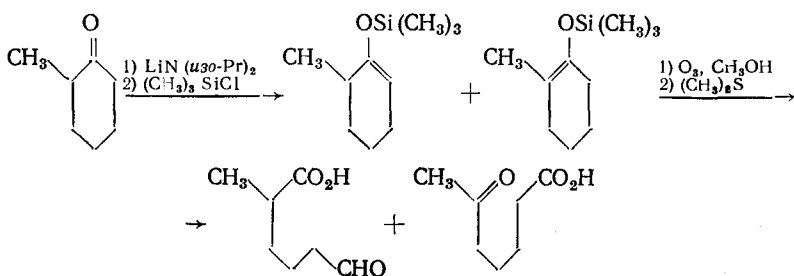
В последние годы все шире используются органические восстановители. Для алкоксигидропероксидов применяли диметилсульфид [222—224], иногда другие диалкилсульфиды или тиацикланы [225, 226]:

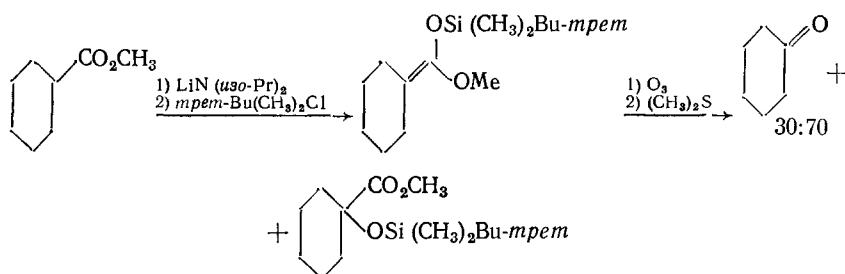


Диметилсульфид вошел в практику тонкого органического синтеза [227—230], например при синтезе полупродуктов для простагландинов [231, 232]:

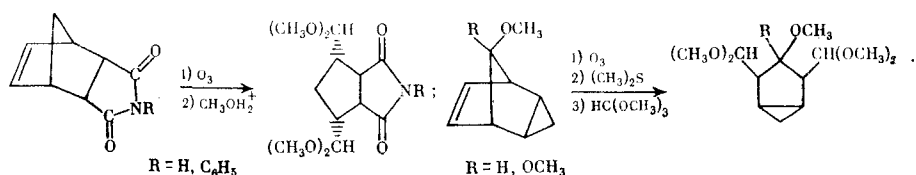


Интересное применение озонлиз нашел для расщепления кетонов и карбоновых кислот через триметилсилиловые эфиры их енольной формы [233]:

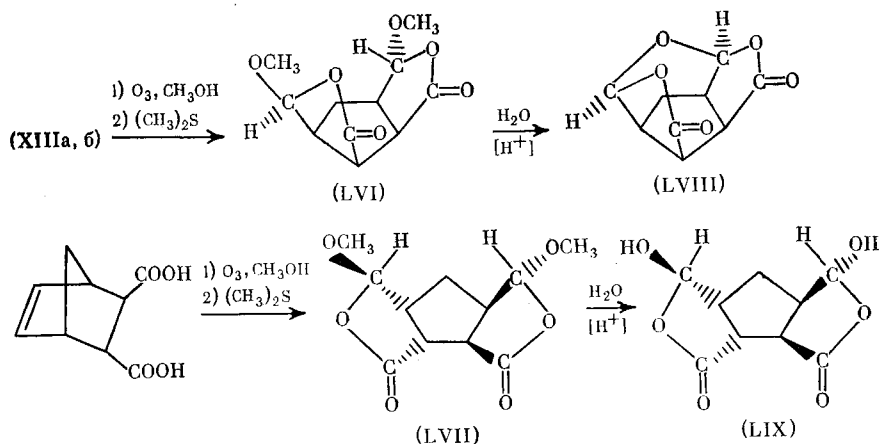




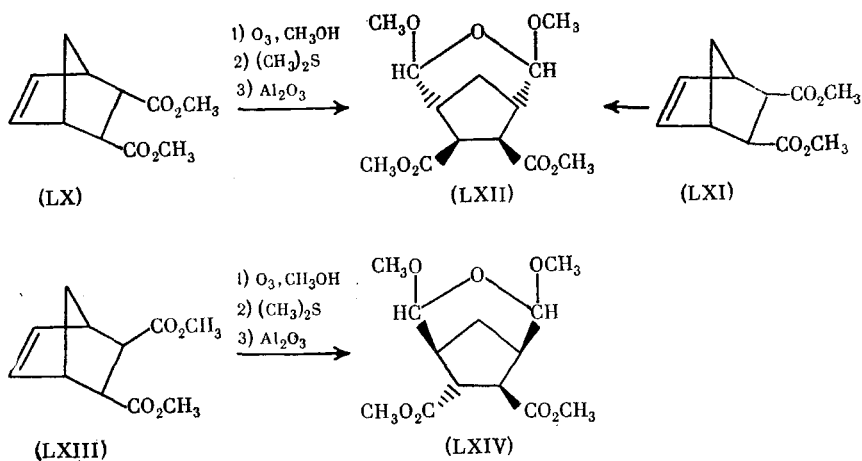
Альдегиды иногда удобнее выделять в виде ацеталей [139, 234—236]:



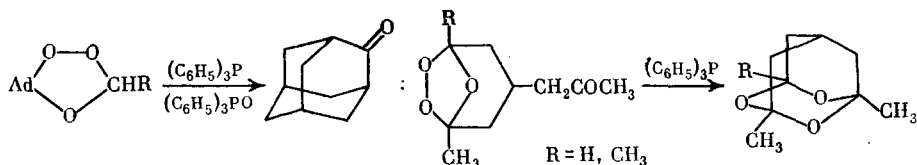
Под действием диметилсульфида перекисные продукты озонолиза *эндо,цис*- и *экзо,цис*-ангидридов (XIIIa, б) дают один и тот же *син*-3,5-бис(метоксиметил)дилактон (LVI), а из *эндо,экзо*-дикислоты в аналогичных условиях образуется *анти*-изомер (LVII) [237]. В присутствии воды как перекисные продукты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



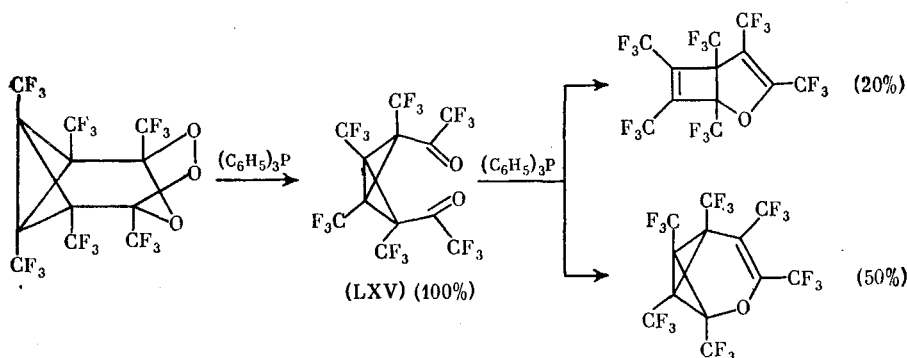
Перекисные продукты озонолиза *эндо,цис*- и *экзо,цис*-диэфиров (LX) и (LXI) при обработке диметилсульфидом превращаются в один и тот же продукт (LXII), а из *эндо,экзо*-изомера (LXIII) в аналогичных условиях образуется изомерное соединение (LXIV) [87, 127]:



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

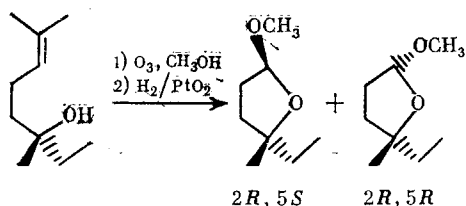


Озонид гексакис(трифторметил)бензвалена восстанавливали эквивалентным количеством трифенилфосфина до дикетона (LXV), который в присутствии избытка реагента претерпевал дальнейшие превращения [242]:

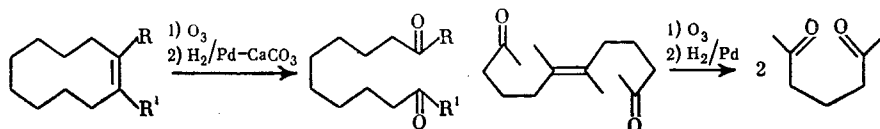


Метоксигидропероксиды восстанавливали до альдегидов электролитически [243]. Современным методом является также селективное гидрирование на металлах платиновой группы [1, 16, 34, 244—246]. В этих условиях продукт озонлиза дигидролиналоола в метаноле дает энантиомерные циклические ацетали, разделенные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

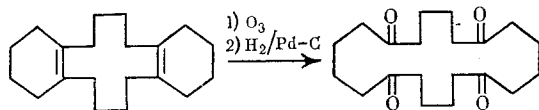
ГЖХ [247]:



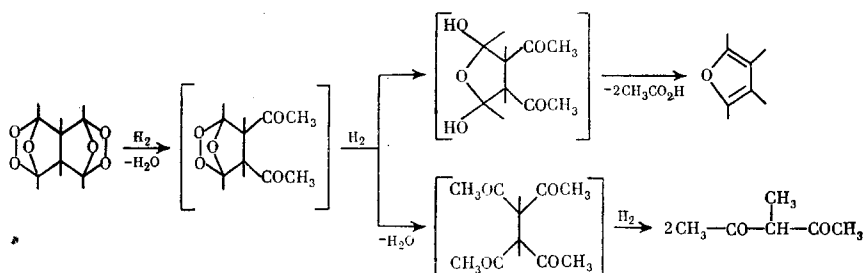
При гидрировании озонидов получаются преимущественно соответствующие альдегиды, однако отмечено образование и карбоновых кислот (до 18%) вследствие диспропорционирования [248]. Если циклогексен озонировать в отсутствие кислорода, а затем гидрировать (Pd/C), то получают 66% адипинового диальдегида и 24% 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 diketоны:



Восстановительный озонолиз использован для синтеза макроциклических кетонов [149]:



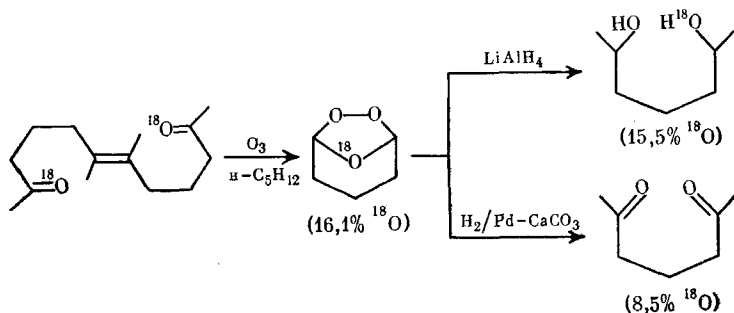
Гидрирование диозонида гексаметилбензола Дьюара привело [106] к тетраметилфурану, идентифицированному в виде аддукта с малеиновым ангидридом, и 3-метилпентандиону-2,4:



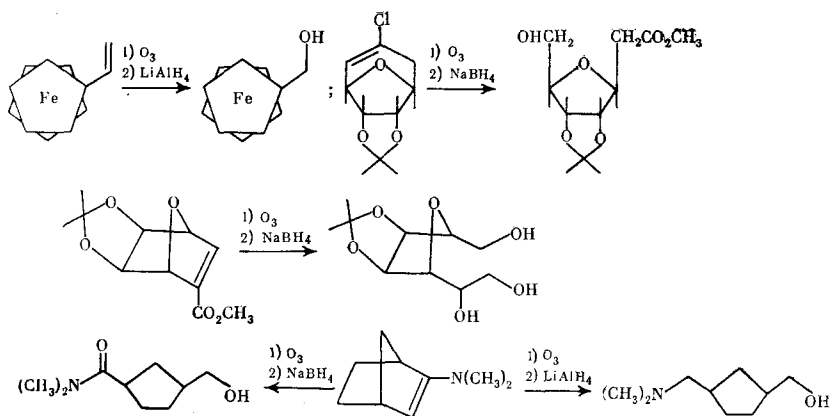
Если каталитическое гидрирование озонидов проводить в более жестких условиях, то получаются соответствующие спирты и гликоли [252]. В присутствии аминов образуются алифатические амины [253], из перекисных продуктов озонлиза циклоолефинов — диамины [254—256].

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]:

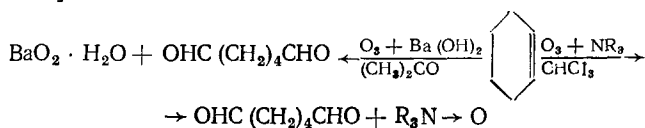


Восстановительное расщепление комплексными гидридами щелочных металлов использовано при озоноллизе олефиновых ферроценов [261], в синтезе полупродуктов для нуклеозидов [262] и других физиологически активных соединений [263]:

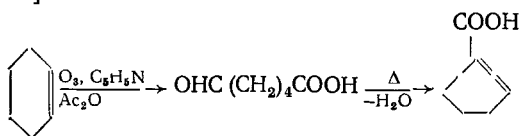


Практический интерес представляет «неперекисный» восстановительный озонлиз, осуществляемый в присутствии соединений, берущих на себя пероксидный кислород. Одним из первых вариантов явился озонлиз в присутствии тетрацианэтилена [65, 264, 265].

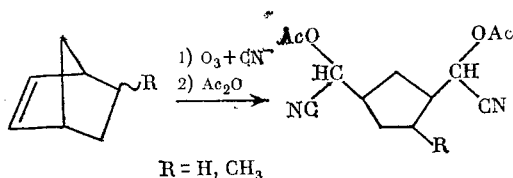
Сообщалось [266] о способности алкоксигидропероксидов эпоксидировать двойную связь. Восстановительный озонлиз олефинов в присутствии «растворителей Байера — Виллигера» (пинаколина, циклогексана, пропионового альдегида) [22, 23, 267] не подтвержден в последующих работах [24, 27, 268]. Карбонильные соединения получают 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]:

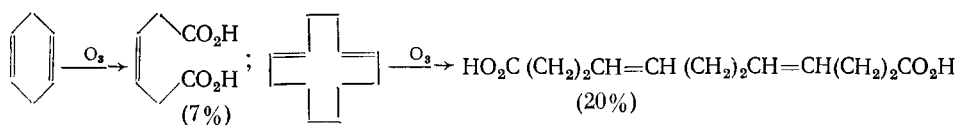


Эмульсионное озонирование в присутствии реакционноспособных нуклеофильных реагентов приводит к неперекисным продуктам озонлиза [35, 274—278]. Цианозонолиз применен к бициклическим олефинам [279]:

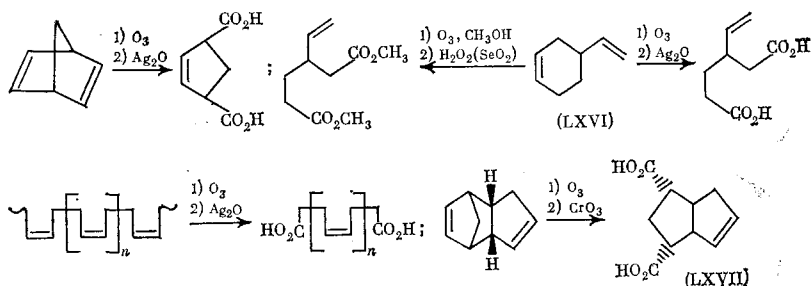


Разработаны методы определения положения двойных связей в алкенах путем озонлиза и окисления (окисью серебра [280]) или восстановления (диметилсульфидом [40, 281], трифенилфосфином [282]) с последующим ГЖХ-анализом метиловых эфиров карбоновых кислот или карбонильных соединений. Проведено сравнение [283, 284] окислительных и восстановительных озонолитических методов анализа. Окислительный озонлиз применен для натурального каучука [285], бутылкаучука [286, 287], сополимера 3-метилгептатриена с метакриловой кислотой [288], смеси изомерных бициклических олефинов [289], природных ненасыщенных алифатических кислот [290]. С помощью озонлиза олефинов в растворителях эфирного типа установлена структура полипиперилена [291] и олигомеров изобутилена [292]. Восстановительный озонлиз 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].

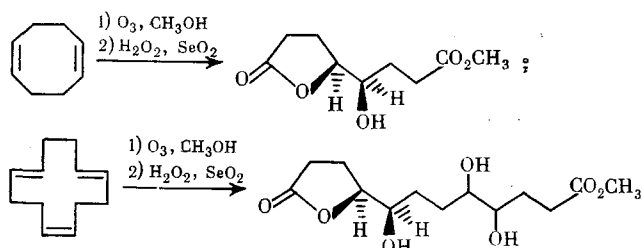
В последнее время все большее внимание уделяется проблеме селективности химических реакций [308, 309]. Применительно к реакции озонлиза эта проблема приобретает особое значение для направленного расщепления одной из кратных связей в полиненасыщенных соединениях. До недавнего времени такие соединения подвергали лишь полному озонированию с целью установления их структуры. Считалось, что частичный озонлиз 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]:



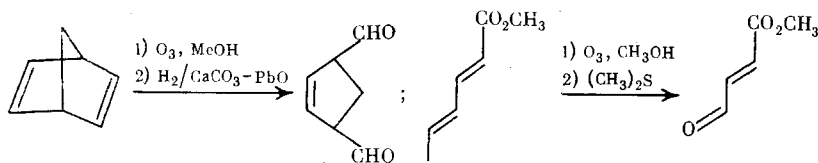
Выходы ненасыщенных α,ω -дикарбоновых кислот увеличиваются до 50—60% при эмульсионном озонировании в водно-щелочной перекиси водорода [311, 312]. Окислением по Азингеру перекисных продуктов дозированного озонлиза норборнадиена [313], 4-винилциклогексена (LXVI) [314—316] и *цис*-1,4-полибутадиена [317]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



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

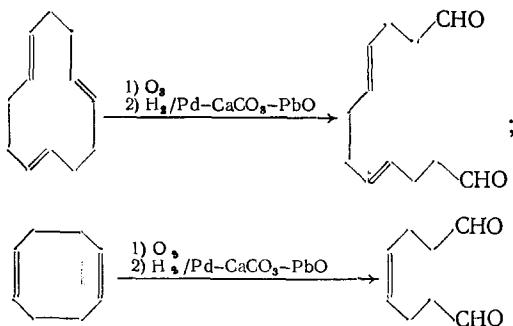


Большие синтетические возможности заложены в частичном восстановительном озонлизе [313, 324—326]:

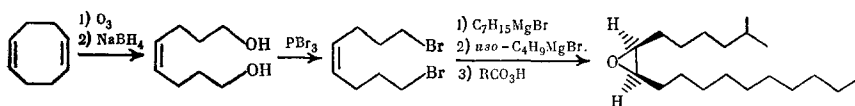


Для синтеза веществ, регулирующих популяции насекомых [327—332], необходимы непредельные альдегиды и кетоны определенной конфигурации. Благодаря селективному озонлизу циклических олигомеров

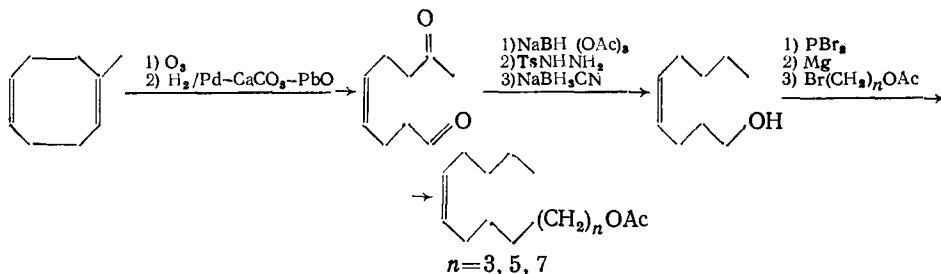
1,3-диенов [333] такие карбонильные соединения стали доступными:



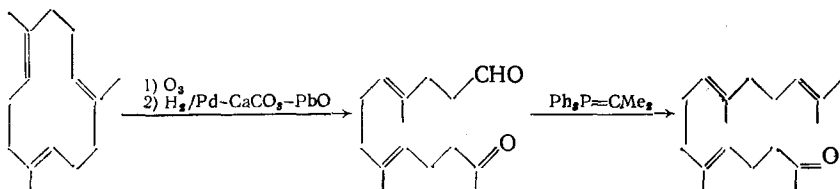
На основе продукта селективного озонолиза *цис,цис*-1,5-циклооктадиена разработан синтез диспарлур — полового аттрактанта непарного шелкопряда [334, 335]:



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]:

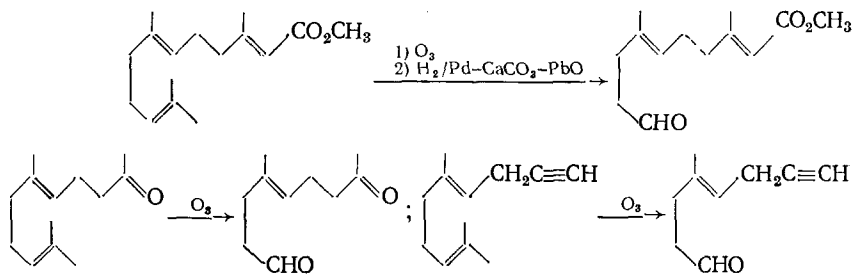


Новый путь к стереоспецифическому синтезу терпеноидных 1,5-полиенов представляет собой селективный озонолиз циклических олигомеров изопрена [337, 338]:



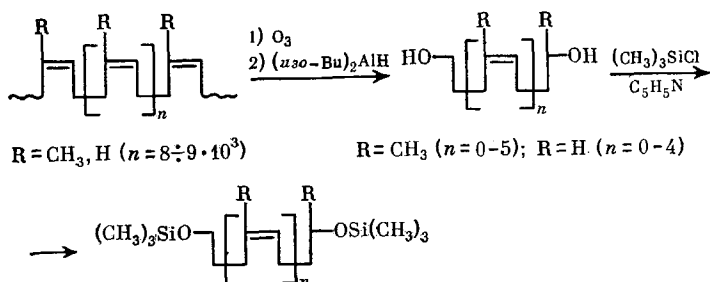
Селективный озонолиз *изо*-пропилиденовой группы в линейных изопреноидных соединениях [339] является удобным методом синтеза регулярных изопреноидных блоков с концевыми функциональными группами и двойными связями заданной конфигурации, которые необходимы для

построения полипренолов [340, 341].

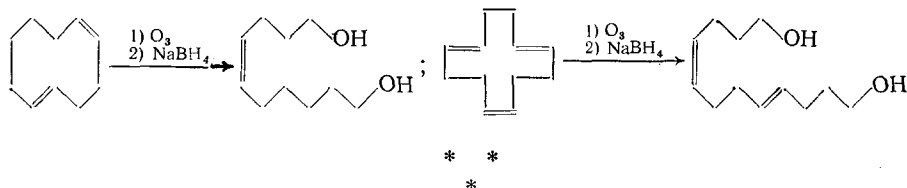


Дозированным озонлизом *цис*-1,4-полибутадиена [259, 342, 343], *цис*-1,4-полиизопрена [344, 345] и сополимеров 1,3-диенов [346, 347] с последующим восстановлением озонидов получают олигомерные блоки с концевыми гидроксильными группами, которые находят применение в качестве мономеров, пластификаторов,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

На основе селективного озонлиза 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*(триметилсилиловых) эфиров:



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



Таким образом, достигнутые в последнее десятилетие успехи выдвинули озонлиз в число современных методов в химии олефинов. Большие перспективы открываются перед селективным озонлизом 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. Urbaski T., Cveticanovic R. J. Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 1053.
5. Williamson D. G., Cveticanovic 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., Зауков 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., Kuczkowski 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. Gassman 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. Меньяло А. Т., Поспелов 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., Hoefman D. Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1688.
41. Fliszar S., Chylinska J. B. Canad. J. Chem., 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., Youssefjeh R. D. Ibid., 1966, v. 88, p. 3144.
44. Murray R. W., Youssefjeh R. D., Story P. R. Ibid., 1967, v. 89, p. 2429.
45. Story P. R., Bishop C. E., Burgess J. R., Murray R. W., Youssefjeh R. D. Ibid., 1968, v. 90, p. 1907.
46. Story P. R., Bishop C. E., Burgess J. R., Olson J. B., Murray R. W., Youssefjeh 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., Kuczkowski R. L. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1536.
51. Lattimer R. P., Kuczkowski 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., Майзус Э. 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. Поспелов М. В., Меняйло А. Т., Бортян Т. А., Устынюк Ю. А., Петросян В. С. *Ж. орг. химии*, 1973, т. 9, с. 311.
74. Зеликман Е. С., Юрьев Ю. Н., Березова Л. В., Цысковский В. К. Там же, 1971, т. 7, с. 633.
75. Поспелов М. В., Меняйло А. Т., Калико О. Р., Бортян Т. А., Беляев Е. С., Карасев 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 P. H. *J. Org. Chem.*, 1959, v. 24, p. 829.
86. Одинокоев В. Н., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. *Ж. орг. химии*, 1977, т. 13, с. 2342.
87. Одинокоев В. Н., Куковинец О. С., Толстиков Г. А. Там же, 1978, т. 14, с. 81.
88. Одинокоев 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., Ницашвили Г. А., Тауторский И. А., Юрьев Ю. Н. *Высокомолекулярные соединения*, 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. Gäb 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., Maier 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. Одинокоев 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. Тополова О. В. Деп. ВИНТИ, № 2990-75 Деп; РЖХим., 1976, 15Ж174.
132. Зеликман Е. С., Березова Л. В., Юрьев Ю. Н., Тарасенков 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. Одинокоев В. Н., Жемайдук Л. П., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1900.
136. Мухтаров Я. Г., Одинокоев 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. Nagendrapp 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., Eichemlberger J. L. J. Org. Chem., 1970, v. 36, p. 1840.
167. Dufrenoy 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., Карасев 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. Шетинская 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. Одинокоев 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. Одинокоев 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., Kumazawa 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. Одинокоев В. Н., Галеева Р. И., Мурадова Н. А., Толстиков Г. А. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 441.
193. Одинокоев 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. Одинокоев В. Н., Галеева Р. И., Толстиков Г. А. В сб.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1972, вып. 1—2, с. 62.
196. Одинокоев 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. Одинокоев В. Н., Жемайдук Л. П., Одинокоева А. И., Толстиков Г. А. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 446.
200. Одинокоев В. Н., Жемайдук Л. П., Одинокоева 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. Одинокоев В. Н., Тимирова Р. Г., Толстиков Г. А. В сб.: Химия и физико-химия высокомолекулярных 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 аутоокисления. Ред. Эммануэль Н. М. М.: Химия, 1969, с. 314.
210. Kochi I. K., Mocadlo P. E. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1134.
211. Пат. ГДР 1928705 (1968); С. А., 1970, т. 72, 100070.
212. Gäb 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., Kula 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. Aul 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. Rappas 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., Львов 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. Одинокоев 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., Hanzawa 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. Гильченко 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., Winsyein 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., Daut H. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1748.
261. Goldberg S. I., Loehle 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., Хчеян 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. Одинокоев В. Н., Одинокоева 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. Одинокоев В. Н., Одинокоева 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 ЭССР. Хим. исслед. 1967, т. 16, с. 19.
281. Nackathorn M. J., Brook M. J. J. Polym. Sci., 1975, v. 13, p. 945.
282. Beroza M., Bietl 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., Кирпичников 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. Воробьева А. И., Гуревич М. А., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Тимирова Р. Г., Одинокоев В. Н. Высокомолекуляр. 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., Одинокоев В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19Б, с. 656.
292. Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Одинокоев В. Н., Игнатюк В. К., Ильяева Э. М., Свинухов А. Г., Минский 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. Высокомолекулярные соединения, 1973, т. 15А, с. 10.
297. Пейбалк В. В., Позняк Т. И., Гербиц 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. Минский 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. *Hackathorn M. J., Brock M. J.* Polym. Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 1972, v. 14, p. 42.
303. *Host M., Deur-Sijfer D.* Chromatographia, 1972, v. 5, p. 502.
304. Земскова З. Г., Разумовский С. Д., Матвеева Н. Г., Лисицын Д. М., Берлин А. А. Высокомолекулярные соединения, 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., Pfandler 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, 17С281.
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. Одинокоев В. Н., Жемайчук 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. Криммер М. З., Шамируин 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. Одинокоев 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., Одинокоев 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., Semenovskiy A. V.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 657.

338. Толстиков Г. А., Одинокоев 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. Одинокоев В. Н., Ахунова В. Р., Толстиков Г. А., Семеновский А. В., Мизюк В. Л. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1851.
340. Шиббаев В. Н. Успехи биол. химии, 1976, т. 17, с. 187.
341. Huisman 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. Одинокоев В. Н., Игнатьев 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., Куровская Л. С. Промышленность синтетического каучука 1973, № 6, с. 21.
349. Толстиков Г. А., Одинокоев В. Н., Игнатьев В. К., Семеновский А. В., Моисеенков А. М. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 901.
350. Одинокоев В. Н., Игнатьев В. К., Толстиков Г. А. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Тезисы кратких сообщений. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 68.
351. Одинокоев В. Н., Бакеева Р. С., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2836.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР, Уфа