УДК 547.31 + 542.943.5

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА АЛКЕНОВ

© 2019 г. Ю. В. Мясоедова*, И. С. Назаров, Г. Ю. Ишмуратов

ФГБУН Уфимский Институт химии РАН (УфИХ РАН), 450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71 *e-mail: legostaevayuv@yandex.ru

> Поступила в редакцию 13 июня 2018 г. После доработки 26 июня 2018 г. Принята к публикации 2 июля 2018 г.

В обзорной статье систематизированы и описаны данные за последние 10 лет по превращениям пероксидных продуктов озонолиза алкенов в различных вариантах (реакциях "расщепления", под действием восстановителей и N-содержащих соединений), а также применение этих реакций в направленных синтезах.

Ключевые слова: озонолиз, пероксидные продукты, N-содержащие соединения, восстановители.

DOI: 10.1134/S0514749219010075

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	75
 Реакции "расщепления" перекисных продуктов озонолиза 	75
 Превращения перекисных продуктов озонолиза при действии восстановителей 	80
 N-содержащие соединения в превращениях перекисных продуктов озонолиза 	94

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время озонолиз олефинов является хорошо изученным процессом, механизм и основные закономерности которого приводились в обзорных статьях [1, 2]. Существенное влияние на строение неперекисных продуктов оказывают превращения пероксидных продуктов озонолиза, зависящие от условий проведения реакции (растворитель, температура), а также используемых реагентов [2, 3]. При озонировании олефинов достигается степень окисления, промежуточная между альдегидом или кетоном и карбоновой кислотой, а превращения озонидов и других перекисных продуктов разделяют на два типа: протекающие без изменения достигнутой степени окисления ("реакции расщепления") и с ее изменением (реакции окисления и восстановления) [1].

2. РЕАКЦИИ "РАСЩЕПЛЕНИЯ" ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА

Обычными продуктами расщепления озонидов являются, соответственно, карбонильные соединения и карбоновые кислоты, а направление распада перекисных соединений существенно зависит от природы растворителя и температуры озонирования. Так, озонолиз вербенона 1 в хлористом метилене и ацетонитриле при разных температурах (табл. 1) приводит к (1R,3S)-ацетил-2,2-диметилциклобутанкарбоновой кислоте 2 в качестве основного продукта (схема 1) [4].

Анализ ЯМР ¹Н и ¹³С спектров перекисных продуктов озонолиза, проведенного при -60° С в CD₂Cl₂, свидетельствует о том, что реакция, вероятно, протекает через стадию формирования карбонилоксидов **3а**, **3б**, которые далее превращаются в димерные пероксиды **4а**, **4б** (схема 2).





Схема 2.



Повышение температуры приводит к перегруппировке соединений **4a**, **4б** (при -40° С наполовину, а при 0° С – полностью) в смешанный ангидрид **6**, который, в соответствии со спектральными данными, образуется из обоих пероксидов. Перегруппировка пероксида **4б**, возможно, проходит через димер **5** (схема 3).

Согласно полученным результатам, формирование димерных пероксидов происходит только при пониженных температурах. Озонолиз в апро-

Таблица 1

№	<i>T</i> , °C	Растворитель	Израсходо- ванный О ₃ , моль	Выход 2 , %
1	-60	CH ₂ Cl ₂	1.1–1.3	70
2	-40	MeCN	1.1-1.3	83
		CH_2Cl_2	1.1–1.3	71
3	0	MeCN	1.5-1.7	57

тонных растворителях при -20° С протекает, вероятно, по-другому. Альдегидные группы соединений 7 и 8, образующихся из цвиттер-ионов **3а**, **36**, окисляются озоном с образованием единственного продукта – кетокислоты **2** (схема 4).

Озонолиз алкенов в смеси воды и органических растворителей является быстрым, удобным и эффективным однореакторным способом синтеза альдегидов и кетонов, исключающим стадию восстановления образующихся пероксидов [5]. Предполагается, что добавление воды к карбонилоксидам приводит к *гем*-гидроперокси спиртам, которые для большинства субстратов разлагаются с выделением альдегида или кетона и H_2O_2 , что подтверждается фиксированием в реакционной смеси стехиометрических количеств H_2O_2 по отношению к исходному алкену (схема 5).

Разработанный метод был проверен на серии субстратов (табл. 2). Показано, что в зависимости







Таблица 2





от исходного алкена альдегиды/кетоны получаются с выходами от средних до количественных [5].

Разработанный способ был применен авторами [6] в синтезе амбраксана (ambrox[®]) **14**. Окислительное расщепление смеси изомеров **9** и **10** озоном в ацетоне, содержащем 5% воды, при -78° С дало смесь соединений **11а**, **116** и **12** в соотношении 3 : 1, которое при выдерживании при комнатной температуре менялось. В течение 14 дней кетоны 11а и 116 полностью трансформировались в кристаллический лактон 13, который далее использовали в синтезе целевого амбраксана 14 (схема 6).

Обработкой хлористым водородом в метаноле пероксиды количественно превращают в метиловые эфиры соответствующих карбоновых кислот [2]. Авторами [7] было обнаружено, что в условиях частичного озонолиза (*S*)-(–)-лимонена **15** в си-



стеме циклогексан-метанол при 2–4°С образуются озониды **16а, 11б** в виде смеси (2 : 3) диастереомеров, дальнейшая обработка которых метанольным раствором хлороводорода приводит к циклизации промежуточных продуктов и образованию смеси (4 : 1) двух соединений, основной из которых идентифицирован как сложный эфир **17**, а минорный – как соответствующий альдегид **18** [8]. Замена МеОН на *i*-PrOH приводит к тем же озонидам **16а, 16б**, однако при обработке HCl в *i*-PrOH с выходом 50% образуется изопропиловый эфир **19** [9] (схема 7).

Озонированием алкенов в смеси метанола, хлористого метилена и гидроксида натрия получают соответствующие сложные эфиры без дополнительной обработки промежуточно обра-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

зующихся перекисных продуктов. Такой подход был использован для получения метиловых эфиров бензил- 21 и фенокси- 24 -уксусных кислот из бензил- 20 и фенил- 23 -аллиловых эфиров [10]. Установлено, что низкотемпературный (-65°С) озонолиз субстратов 20 и 23 в присутствии NaOH приводит с высоким выходом к эфирам 21 и 24, соответственно. Побочными продуктами являются соответствующие алкоксиуксусные альдегиды 22 и 25 (схема 8).

Озонированием МОМ-эфира **26** в МеОН при –78°С в присутствии NaOH получают соответствующий сложный эфир **27**, что является одной из ключевых стадий стереоселективного синтеза природного стириллактона лейокарпина (leiocarpin) С **28** (схема 9) [11].







Гипохлориты эффективно дегидратируют гидропероксиацетали, давая соответствующие сложные эфиры [12]. Реакция, которая выполняется со стехиометрическим количеством Ca(OCl)₂, включает, по-видимому, гетеролитическое расщепление первичного хлоропероксида **31**. Данные реагенты могут быть применены в озонолизе алкенов, что позволяет осуществлять удобный однореакторный синтез сложных эфиров (схема 10).

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Превращения перекисных продуктов озонолиза под действием окислителей или восстановителей широко используются как в препаративном органическом синтезе, так и в промышленной технологии [13]. В последние годы для разрушения пероксидных продуктов озонолиза чаще применяются восстановители.

Одним из наиболее часто используемых для получения карбонильных соединений восстановителем является диметилсульфид [2]. Взаимодействие пероксидов с диметилсульфидом хорошо изучено, применение этого реагента в реакциях "озонолиза – восстановления" показано на большом количестве примеров, поэтому данный реагент широко используется в направленном органическом синтезе [14–26].

Представлен новый подход к замещенным 2-оксо-1,3-пропандиолам из аддуктов Морита–Бэйлис–Хиллмана (МБХ) [27]. В данной стратегии замещенные 2-оксо-1,3-пропандиолы получают озонолизом аллильных ацетатов **36–38**, полученных из соответствующих диолов **33–35**, при –72°С в метаноле. Последующее восстановление промежуточных пероксидов диметилсульфидом ведет к

73



2-оксо-1,3-пропандиолам **39–41** (схема 11) с выходами от 80 до 91%.

Циклические **42** и ациклические **43** 1,4-диены, полученные в результате Со-катализируемых реакций Дильса-Альдера алкинов с 1,3-диенами и 1,4-гидровинилирования алкенов и 1,3-диенов, превращают в дикарбонильные соединения **44** озонолизом с дальнейшим восстановлением диметилсульфидом [28, 29]. При обычном озонировании озоном в смеси с кислородом могут окисляться некоторые субстраты, например, легко окисляющиеся на воздухе производные 1,4-циклогексадиена. Вот почему авторы [28] абсорбировали O₃ на крупном силикагеле при низкой температуре, десорбцию O₃ проводили повышением температуры и десорбцией азотом несодержащего O₂ озо-

Таблица 3

No	R	Ацилирование, % ^а	Озонолиз, %а
1	Н	36 , 85	39 , 91
2	OMe	37 , 90	40 , 80
3	NO ₂	38 , 90	41, 82

^а Выход на выделенный и очищенный продукт.





на. Для того чтобы охарактеризовать 1,3-дикарбонильные производные 44, они были превращены в соответствующие фенилпиразолы 45 реакцией с фенилгидразином (схема 12).

Озонолиз с последующим восстановлением может успешно применяться для получения производных поликарбонатов, содержащих альдегидные фрагменты – потенциальных платформ в синтезе соединений с различными свойствами и видами активности [30]. Так, альдегид-замещенный поли(5-метил-5-оксоэтилоксикарбонил-1,3-диоксан-2-он) (PMOC), полученный in situ озонолизом аллил-функционализированного полимерного предшественника (РМАС) с последующей обработкой Me₂S, обрабатывали в присутствии ацетата натрия гидрофобным О-бензил- или гидрофильным О-(карбоксиметил)- гидроксиламинными реагентами. В результате, первый из полученных полимеров 46 растворим в большинстве органических растворителей, а 47 – в воде и метаноле (схема 13).

Авторами статьей [31, 32] показано, что в зависимости от используемого растворителя озонолиз ангидрида 48 проходит по-разному. Окисление озоном субстрата 48 в смеси CH₂Cl₂-MeOH приводит к эпоксиду 49 и гидрокси-бис-лактону **50**, а в $CH_2Cl_2 - \kappa$ трем продуктам: эпоксиду **49**, бис-лактону 51, и, неожиданно, к хлоро-бис-лактону 52 – производному гидрокси-бис-лактона 50. Структура лактонов 51 и 52 доказана с помощью РСА [32]. Низкая реакционная способность наблюдалась также при использовании в качестве растворителя метилциклогексана. Применение ЕtOH привело к полиоксигенированным соединениям: эпоксиду 49 в качестве основного продукта, бис-лактонам 50 и 51, а также кетону 53, образующемуся в результате перегруппировки эпоксида 49 (схема 14).

В современной органической химии также актуально применение диметилсульфида при восстановлении продуктов озонолиза полициклических



субстратов, например, стероидной природы. Так, авторами [33] впервые реализован синтез природного фитоэкдистероида сидистерона (sidisterone) 56, включающий восстановительный озонолиз экзо-циклической двойной связи дигидрофуранового производного 54, приводящий к целевому γ-лактону 55 с хорошим выходом (схема 15). При этом продуктов окисления эндо-циклических двойных связей не наблюдалось.

В случае использования диметилсульфида для восстановления пероксидных продуктов озонолиза стерически затрудненных двойных связей возможно образование не только кетонов и альдегидов [34]. Так, озонолиз кислоты 57 в CH₂Cl₂– MeOH при –60°С с последующим действием Me₂S приводит к сложной смеси продуктов окисления, из которой хроматографически выделен в качестве основного продукта 9α ,11 α -эпоксид 58 с выходом 34% (схема 16) [35]. Несмотря на то, что Me_2S является наиболее широко применяемым реагентом для восстановления промежуточных пероксидов, он имеет недостатки: сильно летуч и имеет неприятный запах, поэтому в качестве восстанавливающего агента иногда используют тиомочевину. Авторами [36] показано, что озонолиз непредельного кетона **59** приводит обычно к озониду **60** в виде смеси диастереомеров с выходом 86%, восстановление которого in situ тиомочевиной дает дикарбонильное соединение **61** с выходом 70% (схема 17).

Другим эффективным восстановителем перекисных продуктов озонолиза до карбонильных соединений является трифенилфосфин. Следует отметить, что восстановление PPh_3 проходит, в отличие от Me_2S , быстро и практически без образования аномальных продуктов [2], поэтому он широко используется в направленных синтезах [37–50]. Так, PPh_3 был применен авторами [51]





Схема 16.



при восстановлении продуктов озонолиза метиленовых производных **62а–62**д в синтезе поликарбонильных соединений **63а–63**д (таблица 4). Условия реакции: 1. O₃, CH₂Cl₂, –78°C; 2. PPh₃ (2.0 экв).

Для термически неустойчивых формилуксусных эфиров использование стандартной методики восстановления (1.5 экв. PPh₃, перемешивание 16 ч, метод А) не является оптимальным, т.к. предполагает очистку перегонкой, приводящую к снижению выходов, особенно у соединений с высокой температурой кипения. Для исключения стадии очистки был применен трифенилфосфин, нанесенный на твердую подложку (полистирол-связанный PPh₂ (PS-PPh₂)), легко удаляемый обычным фильтрованием. Были подобраны оптимальные условия восстановления (2 экв. PS-PPh₂, перемешивание 24 ч, метод Б), приводящие к полной конверсии в альдегиды **65а–65е** (схема 18), в том числе в формилуксусный амид **65е**, без разложения продуктов реакции (табл. 5) [52].

Для демонстрации синтетических возможностей разработанного метода был получен тиазолидин **68**, являющийся интермедиатом для 6-незамещенного β-лактама **69** – пенама, как представителя β-лактамного семейства антибиотиков.



Ди-*трет*-бутилгидромуконовый эфир **66** превратили в альдегид с использованием метода Б, отфильтровали и реакцией с метиловым эфиром пенициламина **67** перевели с высокими выходом и стереоселективностью в триазол **68**, из которого пенам **69** легко получают селективным снятием *трет*-бутиловой защиты с последующей лактамизацией (схема 19) [52].

Полистирол-связанный PPh₂ был применен также в синтезе лактама **70** (схема 20) [53].

Схема 17.



МЯСОЕДОВА и др.

				Выход (%).
Опыт	Опыт R Условия восстановления	метод А	метод Б	
А	MeO	Метод Б: 2.0 экв. PS-PPh ₂ , -60°С → ком. темп., 24 ч	_	90
Б	EtO	Метод А: 1.5 экв. PPh ₃ , -60°C→ ком темп., 16 ч, или метод Б	65	95
В	<i>i</i> -PrO	Методы А или Б	63	Колич.
Γ	t-BuO	Методы А или Б	46	Колич.
Д	BnO	Методы А или Б	24	Колич.
Е	<i>i</i> -PrNH	Метод Б	_	Колич.

Таблица 5

Одним из стандартных и широко применямых методов получения спиртов является восстановительное расщепление перекисных продуктов озонолиза алкенов комплексными гидридами щелочных металлов, например, боргидридом натрия [54–57].

Озонолитическое расщепление винилиденовой группы замещенного циклопентана 71 в присутствии в качестве индикатора Судан III с последующим селективным восстановлением NaBH₄ в EtOH привели к диолу 72, выделенному в виде смеси (3.4 : 1) диастереомеров (схема 21) [58].





Одной из стадий синтеза сферических полиолов является озонолиз спиро-соединения **73** при –60°С в присутствии Судан III. После обработки этанольным раствором NaBH₄ было получено 1,3-диоксановое производное пентаола **74** с количественным выходом, переведенное в целевое соединение **75** снятием защиты (схема 22) [59].

Озонирование непредельного ацетонида **76** с последующим восстановлением NaBH₄ дало диол **77** с выходом 33%, который затем гидролизовали в монозащищенный пентаол **78** с 90% выходом, снятием бензильной защиты в котором гидрогенолизом на Pd-катализаторе получен *цис,цис,цис,цис,цис,*

цис-1,2,3,4,5-пентакис(гидроксиметил)циклопентан **79** с 90% выходом (схема 23) [60].

Восстановительная обработка перекисных продуктов озонолиза в CH_2Cl_2 при $-60^{\circ}C$ ангидрида **48** избытком NaBH₄ дает в качестве основных продуктов дигидроксилактон **80** и лактон **81** (схема 24) [31].

Обработка в аналогичных условиях диэфира **82** не привела, как предполагалось, к диолу, но были получены лактоны **83** и **84** с общим выходом 10% (схема 25) [60].

Механизм образования лактонов 83 и 84 авторы [60] объясняют по аналогии с восстановлением



NaBH₄ продуктов озонолиза других напряженных молекул. В соответствии с механизмом Криге, после первоначального присоединения молекулы О3 образуется примозононид 85, который затем превращается в альдегидокарбонилоксид 86. Последний подвергается внутримолекулярному 1,3-диполярному присоединению как по альдегидной, так и сложноэфирной группам, приводя, соответственно, к озонидам 87а и 876, восстановление которых NaBH₄ дает промежуточный диальдегид 88. Затем боргидрид натрия реагирует с одной из альдегидных групп с образованием на первой стадии натриевого алкоголята 89. Последний может атаковать как сложноэфирную группу, приводя к образованию лактонных фрагментов соединения 83, так и альдегидную, образуя продукт 84 (схема 26).

Показано, что при исчерпывающем озонировании диенового ацетонида **90** с неравноценными двойными связями при -60° С в CH₂Cl₂ в присутствии пиридина реагировала только двойная связь норборненового фрагмента, и после обработки этанольным раствором NaBH₄ был получен диол **91** с выходом 60%. Озонолизом **90** при той же температуре без пиридина после обработки NaBH₄

был получен тетразамещенный циклопентанон 92 (схема 27) [61].

Описан новый метод синтеза тетрагидрофурановых колец, включающий озонолиз диенов, содержащих свободные гидроксильные группы в γ -положении. При изучении процесса озонолиза сопряженных двойных связей в диене **93** небольшим избытком O₃ при разных температурах [62] показано, что при –70°С основным продуктом после боргидридного восстановления был диол **95**– продукт расщепления C¹²–C¹³ двойной связи. Озонирование при 0°С привело к соединению **94** (схема 28), содержащему на 2 углеродных атома меньше, чем в исходном диене, из-за разрыва связи C₁₃–C₁₄ (схема 29).

Образование спирта 94 авторы [62] объясняют ют через карбонилоксид Криге 97, стабилизация которого ведет к перераспределению частичного положительного заряда на атоме C12 соединения 98, последующая внутримолекулярная атака НО-группы в котором приводит к соответствующему гетероциклу 99. Поскольку стабильность образующегося винилового гидропероксида крайне мала, он перегруппировывается в альдегид 100,

83

Схема 26.







Схема 28.



Схема 29.



Схема 31.

возможно, через напряженный четырехчленный циклический пероксид, который далее восстанавливается NaBH₄ в спирт **94** (схема 29).

Озонолиз эндо-циклических двойных связей в конденсированных системах с последующей обработкой промежуточных пероксидов $NaBH_4$ предлагается авторами [63] как один из методов синтеза среднециклических лактонов. Так, из триметилкеталя **101** получен стабильный замещенный деканолид **102** в виде смеси (2 : 1) двух диастеромеров (схема 30).

Из неорганических восстановителей перекисных продуктов озонолиза олефинов до карбонильных соединений часто применяют цинковую пыль в уксусной кислоте [2, 3, 64], но иногда пероксиды оказываются достаточно устойчивыми к ее действию. Так, восстановительная обработка промежуточного озонида **104** (продукта озонолиза бис-диоксолана **103**), приводящая к альдегиду **105**, оказалась затруднена. При использовании стандартных методик восстановления (Zn, PPh₃, Me₂S) целевой альдегид не был получен с удовлетворительными выходами, кроме того, часто наблюдалась эпимеризация атома углерода при ацетамидной группе. Тем не менее, условия обработки были оптимизированы: озонид **104** восстановили смесью мелкодисперсного Zn и Me_2S за 24 ч количественно без образования побочных продуктов и эпимеризации (схема 31) [65].

Применив Zn в условиях реакции Клемменсена (схема 32), авторами [66] впервые было выполнено однореакторное восстановительное расщепление *экзо*-олефинов последовательными реакциями озонолиза и восстановления по Клемменсену, результаты которого приведены в таблице 6. Например, в случае алкена **106** был достигнут выход 72%, в отличие от ранее описанного 3-хстадийного синтеза, приводящего к целевому лактаму **107** с общим выходом 49% [67].

Для демонстрации эффективности предложенного метода авторами [68] было показано, что полученный из алкена **106** стандартным способом с использованием Me_2S кетон **108** достаточно сложно дезоксигенируется (схема 33): обработка такими системами как тиоацеталь – никель Ренея, $NH_2NHTs - NaBH_4$, $NH_2NHTs - NaBH_3CN$ снижает выходы или разрушает продукты (табл. 7). В связи с этим, разработанный однореакторный метод "озонолиз – восстановление по Клеменсену" является более эффективным для применения в направленном синтезе природных соединений.

Схема 32.

$$= \underbrace{\begin{pmatrix} R \\ R' \end{pmatrix}}_{R'} \begin{array}{c} (1) \text{ O}_3, \text{ спирт/CH}_2\text{Cl}_2(3:1), -78^{\circ}\text{C} \\ (2) \text{ Zn, TMSCl}, -78^{\circ} \rightarrow 0^{\circ}\text{C} \end{array} \begin{bmatrix} 0 \\ R' \end{bmatrix} \xrightarrow{0^{\circ}\text{C}} \begin{array}{c} H \\ H \\ R' \end{bmatrix}$$

При действии солей металлов пероксиды могут быть фрагментированы по С–С связи: применялись обработка гексагидратом хлорида железа, нитратом железа, нагревание в присутствии Cu(OAc)₂·H₂O, смесью солей железа и меди [2, 3]. Так, (R)-(+)-6-метилциклогекс-2-ен-1-он **111** был получен озонолизом (2R,5R)-(+)-транс-дигидрокарвона **109** в метаноле при –30°С, приводящим к метоксигидропероксиду **110**, с последующим восстановлением при комнатной температуре смесью моногидрата ацетата меди (II) и гептагидрата сульфата железа (II) [69] (схема 34). Наличие кето-заместителя, по-видимому, направляет разложение промежуточных соединений с образованием α,β-ненасыщенного кетона 111.

При изучении разложения перекисных продуктов озонолиза (+)- β - 112 и (+)- α - 116 пиненов в метаноле солями Fe(III) было установлено, что при обработке FeCl₃·6H₂O как при кипячении, так и при комнатной температуре из β -пинена 112 получается нопинон 113, но в смеси с пара-изопропилфенолом 114 либо хлоркетоном 115. При использовании Fe(NO₃)₃·9H₂O терпен 112 количественно превращается в нопинон 113 (схема 35) [70].

Таблица 6

N⁰	Алкен	Продукт	Растворитель, время	Выход %
1			<i>i</i> -PrOH/CH ₂ Cl ₂ , 0.5 ч	87
2			МеОН/ CH ₂ Cl ₂ , 1 ч	75
3			<i>i</i> -PrOH/CH ₂ Cl ₂ , 0.75 ч	72
4		~~~~~	MeOH/ CH ₂ Cl ₂ , 1 ч	86

Таблица 7

N⁰	Условия	Выход 107 ^а , %
1	(1) HSCH ₂ CH ₂ SH, TiCl ₄ , -15° C; (2) Ni Pener, EtOH, Δ	35
2	(1) NH ₂ NHTs, MeOH, Δ ; 2. NaBH ₄ , MeOH, Δ	Разложение продукта
3	(1) NH ₂ NHTs, MeOH, Δ ; 2. NaBH ₃ CN, TsOH, THF, Δ	60
4	Активированный Zn, HCl, Et ₂ O, 0°C	80, низкая воспроизводимость
5	Zn, TMSCI–H ₂ O (5 : 2), THF, 5°C	86

а Общий выход выделенного продукта.

Разложение перекисных продуктов озонолиза (+)- α -пинена **116** под действием FeCl₃·6H₂O при комнатной температуре либо кипячении приводит к смеси ацеталя **117** и сложного эфира **118** в соотношении 5 : 3 (схема 36) [70].

В 2012 г. авторы [71] предложили использование нового реагента – дитионита натрия, позволяющего быстро превращать алкены в соответствующие функционализированные производные с высокими выходами и без необходимости дополнительной хроматографической очистки. Реакция проходит за 60-260 мин при использовании от 1 до 1.8 экв. Na₂S₂O₄ (схема 37).

N-СОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА

Применение азотсодержащих органических соединений в превращениях пероксидных продуктов озонолиза представлено тетрацианэтиленом, пиридином, аммиаком, третичными аминами, амино-N-оксидами, производными гидроксиламина и гидразина [2].

Карбонильные соединения получаются в одну стадию при озонировании в присутствии соединений – акцепторов пероксидного кислорода. Практический интерес представляет «неперекисный» восстановительный озонолиз, осуществляемый в присутствии пиридина либо третичных алифатических аминов. Так, озонолиз смеси (2 : 1) Δ^{24} - и Δ^{25} - изомеров **119** в CH₂Cl₂ в присутствии Ру приводит к альдегиду **120** и кетону **121**, которые были выделены после колоночной хроматографии на силикагеле с выходами 60 и 30%, соответственно [72]. Окисление озоном полученного альдегида **120** в Ру с последующей обработкой реакционной смеси раствором диазометана в Et₂O привело к метиловому эфиру 20-гидрокси-25,26,27-тринорэкдизон-23-карбоновой кислоты **122** (схема 38).

Авторами [73] исследованы озонолитические превращения (R)-4-ментен-3-она **123** в CH₂Cl₂ или МеОН и их смеси в присутствии Ру и Et₃N. Показано, что озонолиз енона **123** в CH₂Cl₂ с добавкой Ру приводит с выходом 76% к дикетокислоте **124**. При замене CH₂Cl₂ на MeOH и сохранении остальных параметров с выходом 84% получен монометиловый эфир (3R)-метилглутаровой кислоты **125**. Применение в качестве растворителя в реакции озонолиза смеси (1 : 1) CH₂Cl₂ и MeOH снизило выход эфирокислоты **125** до 63%. При этом в качестве минорных продуктов были зарегистрированы дикетокислота **124**, кетоэфир **126** и альдегидоэфир **127** (схема 39).

Аналогичные результаты были получены при замене Ру на Et₃N (схема 40) [73].

Образование дикетокислоты **124** из пероксида **128** авторы [73] объясняют следующими вероятными превращениями: на первой стадии пиридин выступает как восстановитель карбонилоксида **128** до альдегидодикетона **129**, на второй – образует комплекс с озоном. Этот комплекс, в свою очередь, является известным эффективным окислителем альдегидов до соответствующих кислот (схема 41) [74].

Альдегидоэфир 127 и монометиловый эфир (*3R*)-метилглутаровой кислоты 125 образуются по вероятной схеме 42, при этом на первой стадии пиридин (или триэтиламин), вероятно, катализируют превращение гидроперекиси 130 в ангидрид 131.

Образование кетоэфира **126** обусловлено, по-видимому, возможностью метанолиза промежуточного ацилкатиона **133** – продукта перегруппировки стерически напряженного молозонида **132** (схема 43). Схема 38.

Алкен (1) O₃, CH₂Cl₂/MeOH А: (2) NaBH(OAc)₃; (3) амин, доп. NaBH(OAc)₃ Б: (2) NaBH(OAc)₃ + амин

Авторами [75] предлагается однореакторный метод превращения алкенов в амины последовательными реакциями озонолиза и восстановительного аминирования (схема 44). Озонирование алкенов осуществляют в смеси MeOH–CH₂Cl₂, далее реакционную массу обрабатывают последовательно триацетоксиборгидридом натрия (3 экв) и амином (1-2 экв) (метод А) либо смесью NaBH(OAc)₃ и амина (метод Б) (табл. 8).

Подобную процедуру авторы [75] применили для синтеза гидразонов, гидразинов и диазенов

(схема 45). Озонолиз **134** с последующей обработкой образующегося гидропероксиацеталя фенилгидразином и триацетоксиборгидридом натрия приводят к фенилгидразону **135**, добавление NaBH₃CN к которому дает фенилгидразид **136**, быстро окисляющийся на воздухе до диазена **137** с выходом 57%.

Озонолизом 2,3-бис-эндо-диолов **138-140** в CH₂Cl₂ при –78°C с последующей добавкой аминов синтезированы ацетальные производные – аза-клетки **141–147** с хорошими выходами (60–75%) (схема 46) [76].

Механизм реакции включает 1,3-диполярное циклоприсоединение молекулы озона к двойной связи в 138, приводящее к примозониду 148. Разрушение 1,2,3-триоксолана 148 дает карбонилоксид 149, который в результате внутримолекулярного нуклеофильного присоединения НО-группы к карбонилоксидной и альдегидной превращается в лактологидропероксид 150. Протонирование НО- либо НОО-групп соединения 150 с последующим отщеплением H_2O или H_2O_2 приводит к оксониевым ионам 151а и 1516. Нуклеофильное присоединение молекулы амина к оксониевым ионам 151а, 1516 с последующей дегидратацией ведет к аза-клеткам 141–145, вероятно, через интермедиаты 152а, 1526 и 152в, 152г (схема 47).

Использование солянокислого гидроксиламина для превращения перекисных продуктов озонолиза олефинов первоначально было ограничено лишь несколькими примерами, причем все реакции были выполнены в MeOH [2]. Впоследствии было исследовано применение гидрохлорида гидроксиламина как восстановителя пероксидных продуктов озонолиза алкенов различного строения и происхождения в изопропиловом спирте [77], смеси AcOH–CH₂Cl₂ [78], тетрагидрофуране [79]. Кроме того изучалось влияние добавки воды в качестве сорастворителя [80, 81]. При этом были получены функционализированные производные, содержащие сложноэфирную, нитрильную и кето-группы. Причем нитрильные производные **154** и **156** впервые были зафиксированы при озонолизе циклооктена **153** и касторового масла **155** в метаноле (схема 48) [82].

При исследовании гидрохлорида гидроксиламина как восстановителя перекисных продуктов озонолиза олефинов в изопропаноле были отме-

Алкен	Реагент	Метод (выход, %)	Продукт
BnO(H ₂ C) ₃	морфолин	A (64)	H BnO(H ₂ C) ₃ H
AcO(H ₂ C) ₈	морфолин	B (66)	H H N H
\bigcirc	Ph(CH ₂) ₂ NH ₂	A (72) B (62)	Ph Ph
A	Ph(CH ₂) ₂ NH ₂	A (65) B (65)	Ph N

Таблица 8

чены пониженные скорости превращений альдегид → альдоксим → нитрил → сложный эфир и переэтерификации триглицеридной группы касторового масла **155** в сравнении с таковыми в метаноле (схема 49) [77].

Предложен препаративный однореакторный метод получения хиральных циклопропан-(циклобутан)-содержащих строительных блоков для природных биологически активных веществ: метиловых 159, 161 и изопропиловых 158, 160 кетоксимоэфиров с транс-конфигурацией двойных связей оксимных групп обработкой пероксидов из монотерпенов 116 и 157 гидрохлоридом гидрок-

силамина в метаноле [83] или изопропаноле [77], соответственно (схема 50).

Авторами [84] представлено применение арилпроизводных гидразина в качестве восстановителей пероксидных продуктов озонолиза алкенов. Так, 2,4-динитрофенилгидразин, а также солянокислый фенилгидразин оказались эффективными, но неселективными реагентами. Озонолиз 1-нонена 162 и последующая обработка 2,4-динитрофенилгидразином привели к смеси полуацеталя 163 и 2,4-динитрофенилгидразона 164. При использовании солянокислого фенилгидразина для превращения перекисных продуктов озонолиза алкена

4.9 : 1.0 : 1.6

Схема 47.

155

162 получена смесь эфира 165, диметилацеталя 166 и фенилгидразона 167 (схема 51).

В работе [85] предложен однореакторный озонолитический метод получения моно- и дифенилгидразонов общей формулы **168** из алкенов, предполагающий озонолиз олефина в метаноле при 0°С и последующую обработку in situ образующихся пероксидных продуктов смесью (1 : 2) солянокислого фенилгидразина с ацетатом натрия (схема 52).

Предложенная методика была успешно применена в синтезе фенилгидразонов из линейных, моно- и бициклических алкенов (табл. 9).

Показано, что тозилгидразид также является эффективным восстановителем пероксидных продуктов озонолиза олефинов в протонных растворителях, что легло в основу однореакторного озонолитического метода синтеза моно- [86] и дитозилгидразонов [87, 88]. Общая схема синтеза включает в себя озонолиз алкенов при 0°С в протонодонорных растворителях (MeOH, *i*-PrOH, AcOH-CH₂Cl₂) и восстановление образующихся пероксидов тозилгидразидом (схема 53). В зависимости от исходного алкена и используемого растворителя тозилгидразоны получаются с выходами от 40 до 86%. Следует отметить, что при проведении реакции в смеси $AcOH-CH_2Cl_2$ наряду с тозилгидразонами образуются, в зависимости от субстрата, соответствующие карбоновые кислоты.

На примере монотерпеновых субстратов 116 и 157 показана возможность получения циклопропан- и циклобутан-содержащих кетокарбоксильных производных: метиловых 118, 171 и изопропиловых эфиров 169, 172, карбоновых кислот 170, 173 при проведении озонолиза и последующей обработке солянокислым семикарбазидом в МеОН

Условия: 1. О₃, MeOH, 0°C; 2. NH₂NHPh–HCl/AcONa (1 : 2), 20°C;

а 2 экв. смеси (1 : 2) NH₂NHPh–H \overline{C} l/AcONa по отношению к исходному алкену;

^b 3.5 экв. смеси (1 : 2) NH₂NHPh-HCl/AcONa по отношению к исходному алкену.

[83], PrⁱOH [77] и смеси AcOH–CH₂Cl₂ [78], соответственно (схема 54).

Разработаны эффективные синтезы биологически активной (3R)-гидроксинонановой кислоты 176 и ее сложноэфирных производных 174 и 175 на основе хемоселективных озонолитических превращений касторового масла 155 в спиртовых растворителях и уксусной кислоте с применением на стадии восстановления пероксидных продуктов солянокислого семикарбазида (схема 55) [89].

Использование солянокислого семикарбазида для превращения перекисного продукта озонолиза ментенона **123** в смеси (1 : 1) CH₂Cl₂–MeOH дало с высоким выходом ацеталеэфир **177** (схема 56) [77] – ключевой синтон в синтезе целого ряда низкомолекулярных биорегуляторов насекомых (половых феромонов малого и большого мучных хрущаков, красной калифорнийской щитовки и т.д.).

Низкотемпературный озонолиз простых или сложных аллиловых эфиров 178 в среде АсОН/ CH₂Cl₂ с последующей обработкой гидрохлоридом семикарбазида позволяет получать алкоксиуксусные кислоты с хорошими выходами без выделения промежуточных пероксидов (схема 57) [90]. Отмечается, что селективность восстановления образующегося на первой стадии ацетоксигидропероксида зависит как от температуры осуществления процесса, так и природы субстрата. Понижение температуры благоприятствует протеканию кислотного гидролиза и образованию карбоновой кислоты. При более высоких температурах (-45°С или -20°С) озонолиз эфиров 178 протекает менее селективно: помимо кислот 179 были выделены соответствующие альдегиды 180.

Схема 55.

Наблюдаемое снижение селективности авторы связывают с механизмом восстановления пероксидов. При озонировании олефинов в системе AcOH/ CH_2Cl_2 промежуточным соединением, чаще всего, является ацетоксигидропероксид **181** [91], для которого возможны либо расщепление до карбоновой кислоты в результате кислотного гидролиза (путь 1), либо восстановление при действии солянокислого семикарбазида до соответствующего альдегида (путь 2) (схема 58). При –70°С, вероятно, преимущественно протекает кислотный гидролиз, а при более высокой температуре (–45°С или –20°С)

процессы расщепления и восстановления проходят одновременно, что приводит к смеси продуктов. Преобладание альдегида либо карбоновой кислоты связано, видимо, со строением субстратов.

Таким образом, озонолиз является современным и перспективным методом функционализации олефинов различной природы, причем его синтетический потенциал неисчерпаем, особенно на стадии превращения промежуточных пероксидов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН "Фундаментальные основы химии", тема №8 "Хемо-, регио- и стереоселективные превращения терпеноидов, стероидов и липидов в направленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов" (№ госрегистрации ААА-А-А17-117011910023-2, 2017 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зверева Т.И., Куковинец О.С., Касрадзе В.Г., Казакова О.Б. ЖОрХ. 2010, 46 (10), 1431. [Zvereva T.I., Kukovinets O.S., Kasradze V.G., Kazakova O.B. Russ. J. Org. Chem. 2010, 46 (10), 1431.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2010, 46 (11), 1591. [Ishmuratov G.Yu., Legostaeva Yu.V., Botsman L.P., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2010. 46 (11), 1593.]
- Van Ornum S.G., Champeau R.M., Pariza R. Chem. Rev. 2006, 106, 2990.
- Kukovinets O.S., Zvereva T.I., Kabalnova N.N., Kasradze V.G., Salimova E.V., Khalitova L.R., Abdullin M.I., Spirikhin L.V. *Mendeleev Commun.* 2009, 19, 106.
- Schiaffo C.E., Dussault P.H. J. Org. Chem. 2008, 73, 4688.
- 6. Suwancharoen S., Pornpakakul S., Muangsin N. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5418.

- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Насибуллина Г.В., Муслухов Р.Р., Казаков Д.В., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2012, 48 (1), 26. [Ishmuratov G. Yu., Legostaeva Yu.V., Botsman L.P., Nasibullina G.V., Muslukhov R.R., Kazakov D.V., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2012. 48 (1), 18.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2014, 50 (12), 1765. [Ishmuratov G.Y., Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Botsman L.P., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. 50 (12), 1746.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Муслухов Р.Р., Боцман Л.П., Козлова Г.Г. *XПС*. 2015, *1*, 71. [Ishmuratov G.Y., Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Muslukhov R.R., Botsman L.P., Kozlova G.G. *Chem. Nat. Compd.* 2015, *51* (1), 71.]
- Раскильдина Г.З., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Султанова Р.М., Ишмуратов Г.Ю., Злотский С.С. Докл. АН. 2015, 462 (3), 307. [Raskil'dina G.Z., Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Sultanova R.M., Ishmuratov G.Yu., Zlotskii S.S. Doklady Chemistry. 2015. 462 (1), 127.]
- Yadav J.S., Krishna V.H., Srilatha A., Somaiah R., Subba Reddy B.V. Synthesis. 2010, 17, 3004.
- 12. Fisher T.J., Dussault P.H. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *5*1, 5615.
- 13. Amarante G.W. Synlett. 2009, 1, 155.
- Cheng P., Shao W., Clive D.L.J. J. Org. Chem. 2013, 78 (23), 11860.
- Schneider M.-A., Dötterl S., Siefert K. Chemistry and Biodiversity. 2013, 10, 1252.
- Hoegenauer E.K., Thomas E.J. Org. Biomol. Chem. 2012, 10, 6995.
- 17. Pearson A.J., Kim E.H., Sun H. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 4943.
- Kulkarni M.G., Dhondge A.P., Borhade A.S., Gaikwad D.D., Chavhan S.W., Shaikh Y.B., Nigdale V.B., Desai M.P., Birhade D.R., Shinde M.P. *Eur. J. Org. Chem.* 2009, 3875.
- Tian W.-S., Dung K., Sun Y.-S., Chen L., Lei Z. Synthesis. 2013, 45, 438.
- Yadav J.S., Krishana G.C., Kumar S.N. *Tetrahedron*. 2010, 66, 480.
- Perlikowska W., Mikołajczyk M. *Tetrahedron: Asym.* 2011, 22, 1767.
- 22. Strikrishna A., Gowri V. Synlett. 2011, 18, 2652.
- 23. Chavan S.P., Lasonkar P.B., Chavan P.N. *Tetrahedron: Asym.* **2013**, *24*, 1473.

- 24. Ren L., Piers E. Tetrahedron Lett. 2012, 53, 3329.
- 25. Giesbrecht H.E., Knight B.J., Tanguileg N.R., Emerson C.R., Blakemore P.R. *Synlett.* **2010**, *3*, 0374.
- Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Shutova M.A., Muslukhov R.R., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A. *Chem. Nat. Compd.* 2014, 50 (4), 658.
- 27. Paioti P.H.S., Rezende P., Coelho F. J. Braz. Chem. Soc. 2012, 23 (2), 285.
- 28. Hilt G., Arndt M., Weske D.F. Synthesis. 2010, 8, 1321.
- 29. Hilt G. Synlett. 2011, 12, 1654.
- Heo G.S., Cho S., Wooley K.L. Polym. Chem. 2014, 5, 3555.
- 31. Reynaud S., Giorgi M., Doucet H., Santelli M. *Tetrahedron.* **2010**, *66*, 4101.
- Reynaud S., Giorgi M., Doucet H., Santelli M. Tetrahedron Lett. 2009, 50, 3385.
- Zhylitskaya H., Litvinovskaya R., Drach S., Khripach V. Tetrahedron Lett. 2011, 52, 5267.
- 34. Budaev A.S., Mikhailova R.L., Spirikhin L.V., Baltina L.A. *Chem. Nat. Compd.* **2016**, *52* (3), 448.
- 35. Budaev A.S., Michailova L.R., Spirikhin L.V., Baltina L.A. *Chem. Nat. Compd.* **2014**, *50* (2), 302.
- Laventin D.M., Davies M., Evinson E.L., Jenkins P.R., Cullins P.M., García M.D. *Tetrahedron*. 2009, 65, 4766.
- 37. Dalby S.M., Goodwin-Tindall J., Paterson I. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6517.
- Ho S., Bucher C., Leighton J.L. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6757.
- 39. Florence G.J., Morris J.C., Murrey R.G., Vanga R.R., Osler J.D., Smith T.K. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8309.
- Aldrich L.N., Berry C.B., Bates B.S., Koncol L.C., So M., Lindsley C.W. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4215.
- Zhan W., Jiang Y., Sharma S., Brodie P.J., Bane S., Kingston D.G.I., Liotta D.C., Snyder J.P. *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 14792.
- 42. Holmes M.T., Britton R. Chem. Eur. J. 2013, 19, 12649.
- 43. Miege F., Meyer C., Cossy J. Chem. Eur. J. 2012, 18, 7810.
- 44. Tietze L.F., Biller S., Wolfram T. Synlett. 2010, 14, 2130.
- 45. Bielitza M., Pietruszka J. Chem. Eur. J. 2013, 19, 8300.
- Kosaki Y., Ogawa N., Kobayashi Y. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 1856.
- LaPorte M.G., Tsegay S., Hong K. B., Lu C., Fang C., Wang L., Xie X.-Q., Floreancig P.E. *ACS Comb. Sci.* 2013, *15*, 344.
- 48. Kumar K.S.A., Rathee J.S., Subramanian M.,

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

Chattopadhayay S. J. Org. Chem. 2013, 78 (15), 7406.

- Laventin D.M., Davies M., Evinson E.L., Jenkins P.R., Cullins P.M., García M.D. *Tetrahedron*. 2009, 65, 4766.
- Lewis K., Vivier L., Clacens J.-M., Brandhorst M., Dubois J.-L, De Oliveira Vigier K., Pouilloux Y. Green Chem. 2014, 16, 96.
- 51. Kersten L., Hilt G. Adv. Sinth. Catal. 2012, 354, 863.
- 52. Edvinsson S., Johansson S., Larsson A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6819.
- 53. Smits G., Zemribo R. Org. Lett. 2013, 15 (17), 4406.
- 54. Debnar T., Wang T., Menche D. Org. Lett. 2013, 15 (11), 2774.
- Luna-Freire K.R., Scaramal J.P.S., Resende J.A.L.C., Tormena C.F., Oliveira F.L., Aparicio R., Coelho F. *Tetrahedron.* 2014, 70, 3319.
- Guduguntla S., Faňanás-Mastal M., Feringa B.L. J. Org. Chem. 2013, 78 (17), 8274.
- Iskakova M.M., Biktagirov I.M., Faizullina L.Kh., Salikhov Sh.M., Safarov M.G., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2014, *50* (1), 105.
- 58. Lentsch C., Fürst R., Muzler J., *Rinner U. Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 919.
- 59. Reynaud C., Doucet H., Santelli M. Synthesis. 2010, 11, 1787.
- Pujol A.R., Ratel-Ramond N., Gourdon A. *Tetrahedron*. 2013, 69, 9139.
- Reunaud C., Fall Y., Feuersten M., Doucet H., Santelli M. *Tetrahedron*. 2009, 65, 7440.
- 62. Kulciţki V., Bourdelais A., Schuster T., Baden D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4079.
- Халилова Ю.А., Спирихин Л.В., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. 2014, 50 (1), 125. [Khalilova Yu.A., Spirikhin L.V., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. 50 (1), 117.]
- 64. Molander G.A., Cooper D.J. J. Org. Chem. 2007, 72, 3558.
- Stallforth P., Matthies S., Adibekain A., Gilligham D.G., Hilvert D., Seeberger P.H. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11987.
- 66. Xu S., Toyama T., Nakamura J., Arimito H. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4534.
- Xu S., Arimoto H., Uemura D. Angew. Chem. 2007, 119, 5848.
- 68. Xu S., Unabara D., Uemura D., Arimoto H. Chem. Asian. J. 2014, 9, 367.
- White J.D., Grether U.M., Lee C.-S. Org. Synthesis. 2005, 82, 108.

- Garifullina L.R., Salimova E.V., Kasradze V.G., Spirikhin L.V., Kukovinets O.S. *Chem. Nat. Compd.* 2012, 48 (5), 791.
- 71. Tyagi V., Gupta A.K. Synth. Commun. 2012, 42, 843.
- Савченко Р.Г., Уразаева Я.Р., Костылева С.А., Одиноков В.Н. *ЖОрХ*. 2013, 49 (4), 626. [Savchenko R.G., Urazaeva Ya.R., Kostyleva S.A., Odinokov V.N. *Russ. J. Org. Chem.* 2013, 49 (4), 610.]
- Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В., Латыпова Э.Р., Тухватшин В.С., Куковинец О.С., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2013, 49 (1), 52. [Ishmuratov G. Yu., Bannova A.V., Latypova E.R., Tukhvatshin V.S., Kukovinets O.S., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A., *Russ. J. Org. Chem.* 2013. 49 (1), 42.]
- Савченко Р.Г., Уразаева Я.Р., Шафиков Р.В., Одиноков В.Н. ЖОрХ. 2009, 45 (8), 1163. [Savchenko R.G., Urazaeva Ya.R., Shafikov R.V., Odinokov V.N. Russ. J. Org. Chem. 2009. 45 (8), 1149.]
- Kyasa S.K., Fisher T.J., Dussault P.H. Synthesis. 2011, 21, 3475.
- Wu C.-Y., Lin H.-C., Wu H.-J. Tetrahedron. 2012, 68, 2100.
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Идрисова З.И., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2013, 49 (10), 1433. [Ishmuratov G.Y., Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Botsman L.P., Idrisova Z.I., Muslukhov R.R., Ishmuratova N. M., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. 49 (10), 1409.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2014, *50* (8), 1095. [Ishmuratov G.Y., Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Botsman L.P., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. *50* (8), 1075.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2014, *50* (7), 948. [Ishmuratov G.Y., Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Botsman L.P., Muslukhov R.R., Ishmuratova N.M., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. *50* (7), 928.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. *ЖОрХ.* 2013, 49 (10), 1439. [Ishmuratov G.Y., Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Botsman L.P.,

Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. Russ. J. Org. Chem. 2013. 49 (10), 1415.]

- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Бутлеров. сооб. 2014, 38 (6), 129.
- Ишмуратов Г.Ю., Шаяхметова А.Х., Яковлева М.П., Легостаева Ю.В., Шитикова О.В., Галкин Е.Г., Толстиков Г.А. *ЖОрХ*. 2007, 43 (8), 1125. [Ishmuratov G.Yu., Shayakhmetova A.Kh., Yakovleva M.P., Legostaeva Yu.V., Shitikova O.V., Galkin E.G., Tolstikov G.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. 43 (8), 1114.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. XПС. 2009, 3, 272. [Ishmuratov G.Yu., Legostaeva Yu.V., Botsman L.P., Yakovleva M.P., Shakhanova O.O., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. Chem. Nat. Compd. 2009, 45 (3), 318.]
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Муслухов Р.Р., Яковлева М.П., Талипов Р.Ф. Вестн. Баш. ун-та. 2009, 1, 27.
- Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Ишмуратов Г.Ю. *ЖОрХ*. 2018, 54 (1), 56.
 [Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Nazarov I.S., Ishmuratov G.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* 2018. 54 (1), 51.]
- Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Кравченко А.А., Кравченко Л.В., Ишмуратов Г.Ю. ЖОрХ. 2016, 52 (11), 1712. [Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Nazarov I.S., Kravchenko A.A., Ishmuratov G.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. 52 (11), 1708.]
- Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Кравченко А.А., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю. *ХПС*. **2017**, *5*, 758. [Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Nazarov I.S., Kravchenko A.A., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu. *Chem. Nat. Compd.* **2017**, *53* (5), 891.]
- Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Нуриева Э.Р., Колотова М.А., Ишмуратов Г.Ю. Бутлеров. сооб. 2017, 52 (11), 18.
- Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Насибуллина Г.В., Газетдинов Р.Р. Вестн. Баш. ун-та. 2014, 19 (1), 29.
- Raskil'dina G.Z., Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Sultanova R.M., Ishmuratov G.Yu., Zlotskii S.S. *Lett.* Org. Chem. 2016, 13 (9), 652.
- Zabicky J., Rappoport Z. (Ed). Chichester: Wiley & Sons, 2006, 597–773. Sons, 2006, 597–773.

Transformations of Peroxide Products of Alkenes Ozonolysis

Yu. V. Myasoedova*, I. S. Nazarov, and G. Yu. Ishmuratov

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Researcher Centre, RAS, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 71 *e-mail: legostaevayuv@yandex.ru

> Received June 13, 2018 Revised June 26, 2018 Accepted July 2, 018

The review article systematizes and describes the data over the past 10 years on the transformations of the peroxide products of the ozonolysis of alkenes in various variants ("cleavage" reactions, under the action of reducing agents and N-containing compounds), as well as the use of these reactions in targeted syntheses.

Keywords: ozonolysis, peroxide products, N-containing compounds, reducing agents