ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, Том 55, № 1, с. 136–144

УДК 547.442.5 + 547.39

НОВЫЕ ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРО-1,2,4-ТРИОКСОЛАНЫ (ОЗОНИДЫ): СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2019 г. Т. И. Акимова[a], *, В. Г. Рыбин[b], О. А. Солдаткина[a]

[a] *ФГАОУ ВО "Дальневосточный федеральный университет", 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8*
**e-mail: akimova.ti@dvfu.ru*
[b] *ННЦ МБ Институт биологии моря им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения РАН (ИМБ), 690041, Россия, г. Владивосток, ул. Пальчевского 17*

Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.
После доработки 6 августа 2018 г.
Принята к публикации 17 августа 2018 г.

Взаимодействием алициклических 1,5-дикетонов, содержащих 5,6,7-членные циклы, с 30%-ной H_2O_2 в эфире или спирте в присутствии эфирата бора или сильных минеральных кислот (HCl, H_2SO_4, $HClO_4$) получены новые тетрациклические спиро-1,2,4-триоксоланы (озониды). Масс-спектрометрическое исследование этих соединений в условиях APCI показало, что MS^2 спектры соединений в зависимости от размера цикла имеют свои характерные особенности распада, это позволяет в дальнейшем идентифицировать подобные соединения по масс-спектру.

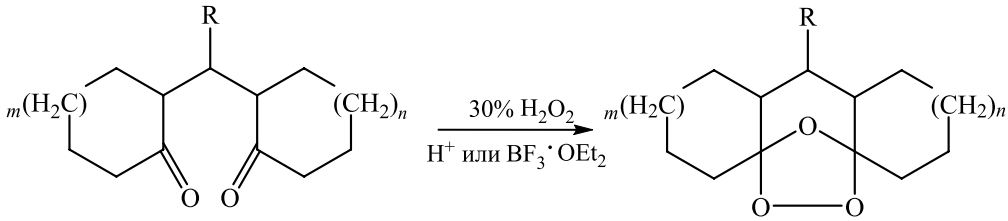
Ключевые слова: алициклические 1,5-дикетоны, пероксид водорода, спиро-1,2,4-триоксоланы, озониды тетрациклические, масс-спектрометрия APCI , квазимолекулярные ионы.

DOI: 10.1134/S0514749219010130

Ранее нами было установлено [1], что алициклические 1,5-дикетоны **1-5** под действием 30%-ной H_2O_2 в эфире или спирте в присутствии эфирата бора или сильных минеральных кислот (HCl, H_2SO_4, $HClO_4$) образуют новый тип соединений – тетрациклические спиро-1,2,4-триоксоланы (озониды) **6–10** с хорошим выходом (70–90%).

Как известно, классический способ получения озонидов, разработанный еще в прошлом веке, заключается в озонировании этиленовых соедине-

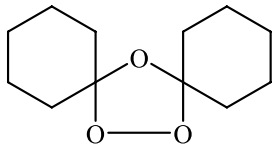
Схема 1.



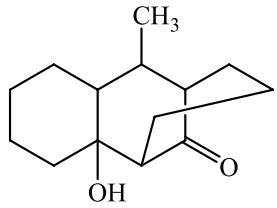
1 – 5 **6 – 10**

1, 6: $m = n = 0$, R = H; **2, 7:** $m = n = 1$, R = H; **3, 8:** $m = 1$, $n = 0$, R = H;
4, 9: $m = 1$, $n = 2$, R = H; **5, 10:** $m = n = 1$, R = CH_3

Схема 2.



A



5a

ний. Получение озонидов на основе 1,5-дикетонов и пероксида водорода – довольно необычный способ, т.к. озониды получаются без использования озона.

До настоящего времени было известно только одно соединение подобного типа – озонид **6,** полученный из дикетона **1** действием пермуравьиной кислоты или пероксида водорода в метаноле в присутствии V_2O_5 [2]. Недавно (2017 г.) описано получение серии бициклических озонидов на основе алифатических 1,5-дикетонов в ацетонитриле действием H_2O_2 в присутствии $BF_3{\cdot}OEt_2$ [3,4], ранее они получались из β,δ-трикетонов в смеси с мостиковыми тетраоксанами и монопероксидами с выходом 15–25% [5]. Первый подобный озонид был получен на основе 2,6-гептандиона [6]. Для получения трициклических озонидов существует широко применяемый способ Грисбаума, состоящий в озонировании смеси О-алкилоксима кетона и монокарбонильного соединения в пентане при –78°C [7, 8].

Последние два десятилетия трициклические озониды типа **A** вызывают повышенный интерес в связи с обнаруженной у них выраженной противомалярийной активностью [9–11]. В связи с этим они рассматриваются как синтетические заменители природного пероксида артемизинина - основного лекарственного препарата при лечении малярии [12–22]. Полученные нами тетрациклические озониды **6–10** имеют тот же фармакофорный фрагмент, что и соединения типа **A**.

1,5-Дикетоны **1–4** находятся в устойчивой карбонильной форме, а дикетон **5** находится в своей циклической форме **5a,** из которой он выделен путем термической дециклизации при 180–186°C.

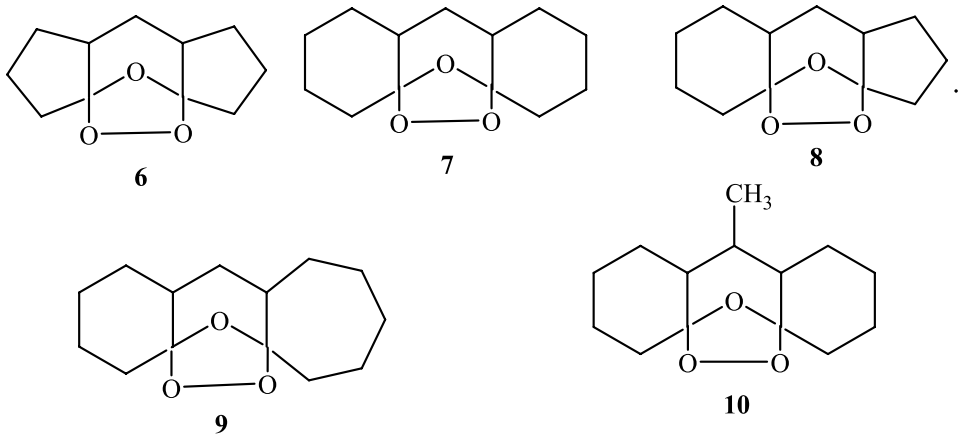
Полученные соединения **6–10** обладают высокой устойчивостью к нагреванию - не распадаются при температуре плавления (110–130°C), в открытом пламени сгорают со вспышкой, дают положительную пробу с раствором KI.

Структуры полученных озонидов **6-10** подтверждены данными ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах (KBr, ν, см$^{-1}$) 1,2,4-триоксоланов не содержится полос поглощения исходных функциональных групп C=O, а содержат полосы поглощения пероксидных связей O–O в районе 900–970 см$^{-1}$. В спектрах ЯМР ^{13}C, снятых с DEPT-135 экспериментом, присутствуют характерные для всех озонидов сигналы четвертичных C-атомов, связанных с двумя атомами кислородами (спироатомы) в районе 122 м.д – для циклопентановых, 108–110 м.д. – для циклогексановых и 112 м.д. – для циклогептановых колец. Число четвертичных, третичных, вторичных и первичных C-атомов соответствует числу и области расположения сигналов, соответствующих соединениям **6–10.** В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6**, **7**, **10** наблюдается уменьшение числа сигналов C-атомов вдвое, что свидетельствует о симметричности структур и существовании этих соединений в виде *мезо*-форм. Спектры ЯМР ^{1}H первого порядка ($CDCl_3$, δ, м.д.) соединений **6-10** мало информативны, так как все сигналы протонов в виде мультиплета лежат в области 1.07–1.9 м.д., что характерно для алициклических соединений такого типа [9–11].

Масс-спектры полученных озонидов **6–10** имеют свои особенности распада в зависимости от размера цикла и заместителя. Учитывая это и то, что эти соединения получены впервые, мы более подробно изучили их масс-спектры, позволяющие в дальнейшем идентифицировать подобные соединения с учетом размера цикла.

Масс-спектрометрическое исследование соединений **6–10** показало, что в условиях APCI они

Схема 3.



образуют квазимолекулярные ионы состава $[M + H]^+$, которые фрагментируют благодаря последовательному элиминированию трех формульных элементов воды.

Характер MS^2 фрагментации квазимолекулярных ионов отличается от фрагментации соответствующих ионов озонидов, полученных из линейных олефиновых структур [23, 24]. MS^2 спектры соединений **6** и **7**, характеризующихся наличием в их структурах двух пяти и шестичленных алициклических фрагментов, соответственно, показали присутствие сигналов, обусловленных элиминированием из квазимолекулярных ионов однотипных (сходных) нейтральных частиц, образующихся в процессе деградации циклов (табл. 1).

Однако в спектрах **6** и **7** наблюдались различия, которые можно соотнести со специфичностью фрагментации пяти и шестичленного алициклических структурных фрагментов. Это элиминирование частиц составов C_2H_6O и $C_3H_6O_2$ из квазимолекулярных ионов соединения **6** и элиминирование частиц составов $2H_2O + C_3H_6$, $C_6H_{10}O$ и $2H_2O + C_5H_6$ из квазимолекулярных ионов соединения **7**. Частица C_2H_6O, по-видимому, представляет собой молекулы воды и этилена, причем элиминирование этилена становится возможным только при ее совместном элиминировании с молекулой воды. В отношении частицы состава $C_3H_6O_2$ можно предположить, что совместно с частицей C_2H_6O элиминируется молекула CO. Это становится возможным, если после элиминирования одной молекулы воды за счет разрыва связи кислород-кислород в перекисном фрагменте в образовавшемся ионе происходит карбонилизация углерода при оставшемся атоме кислорода. В отношении специфики разрушения шестичленных алициклических фрагментов соединения **7** можно отметить элиминирование пропилена совместно с двумя молекулами воды, а также молекулы циклопентадиена также с двумя молекулами воды. Кроме того, в масс-спектре квазимолекулярных ионов соединения **7** наблюдается элиминирование частиц состава $C_6H_{10}O$, которое можно отнести к совместному выбросу молекул воды и циклогексадиена.

Масс-спектр квазимолекулярных ионов соединения **8** показал наличие сигналов, характерных для соединений **6** и **7**, как специфических для них, так и общих. MS^2 фрагментация квазимолекулярных ионов соединения **9** характеризовалась наличием всех ионов, обусловленных деградацией шестичленного цикла. Однако в спектре наблюдались ионы, образующиеся за счет специфической фрагментации квазимолекулярных ионов этого соединения. Это ионы, обусловленные одновременной потерей двух молекул воды и циклогексадиена, а также трех молекул воды вместе с молекулой пропилена. Кроме того, в масс-спектре квазимолекулярных ионов этого соединения наблюдались ионы, обусловленные потерей частицы состава C_8H_8O, что вполне возможно является признаком наличия в структуре этого иона семичленного цикла.

Характер MS^2 фрагментации квазимолекулярных ионов соединения **10**, отличался от описанных выше совместным элиминированием из этих ионов трех молекул воды и молекулы ацетилена.

Таблица 1. Масс-спектральные (APCI) и MS^2 характеристики соединений **6–10**

№ соединения	APCI	Моноизотопная молекулярная масса		Молекулярная формула	MS^2		
					фрагментный ион $[M+H-X]^+$		состав X
	ионы, *m/z* (*I*, %)	измерено	вычислено		*m/z* (*I*, %)	Состав	
6	$[M+H]^+$, 197.1191 (100); $[M+H–H_2O]^+$, 179.1096 (42); $[M+H–2H_2O]^+$, 161.0983 (11.5); $[M+H–3H_2O]^+$, 143.0904 (1.8)	196.1118	196.1099	$C_{11}H_{16}O_3$	179.1093 (100)	$[C_{11}H_{15}O_2]^+$	H_2O
					161.0963 (30)	$[C_{11}H_{13}O]^+$	$2H_2O$
					143.0906 (8)	$[C_{11}H_{11}]^+$	$3H_2O$
					151.0791 (41)	**$[C_9H_{11}O_2]^+$**	**C_2H_6O**
					133.0630 (83)	$[C_9H_9O]^+$	$2H_2O + C_2H_4$
					123.0773 (15)	**$[C_8H_{11}O]^+$**	**$C_3H_6O_2$**
					105.0404 (2.8)	$[C_7H_4O]^+$	$2H_2O + C_4H_8$
7	$[M+H]^+$, 225.1455 (100); $[M+H–H_2O]^+$, 207.1355 (72); $[M+H–2H_2O]^+$, 189.1229 (19); $[M+H–3H_2O]^+$, 171.1172 (3.5)	224.1382	224.1412	$C_{13}H_{20}O_3$	207.1357 (100)	$[C_{13}H_{19}O_2]^+$	H_2O
					189.1232 (67)	$[C_{13}H_{17}O]^+$	$2H_2O$
					171.1183 (6.5)	$[C_{13}H_{15}]^+$	$3H_2O$
					161.0931 (7)	$[C_{11}H_{13}O]^+$	$2H_2O + C_2H_4$
					147.0774 (2.5)	**$[C_{10}H_{11}O]^+$**	**$2H_2O + C_3H_6$**
					133.0648 (0.3)	$[C_9H_9O]^+$	$2H_2O + C_4H_8$
					127.0751 (0.1)	**$[C_7H_{11}O_2]^+$**	**$C_6H_{10}O$**
					123.0774 (2.7)	**$[C_8H_{11}O]^+$**	**$2H_2O + C_5H_6$**
8	$[M+H]^+$, 211.1352 (100); $[M+H–H_2O]^+$, 193.1287 (35); $[M+H–2H_2O]^+$, 175.1165 (10); $[M+H–3H_2O]^+$, 157.1067 (1.3)	210.1279	210.1256	$C_{12}H_{18}O_3$	193.1287 (100)	$[C_{12}H_{17}O_2]^+$	H_2O
					175.1168 (44)	$[C_{12}H_{15}O]^+$	$2H_2O$
					157.1063 (1.5)	$[C_{12}H_{13}]^+$	$3H_2O$
					165.0951 (1)	$[C_{10}H_{13}O_2]^+$	C_2H_6O
					147.0771 (16)	$[C_{10}H_{11}O]^+$	$2H_2O + C_2H_4$
					137.0972 (0.1)	$[C_9H_{13}O]^+$	$C_3H_6O_2$
					133.0681 (0.3)	$[C_9H_9O]^+$	$2H_2O + C_3H_6$
					119.0545 (1)	$[C_8H_7O]^+$	$2H_2O + C_4H_8$
					113.0685 (3)	$[C_6H_9O_2]^+$	$C_6H_{10}O$
					109.0661 (0.5)	$[C_7H_9O]^+$	$2H_2O + C_5H_6$
9	$[M+H]^+$, 239.1612 (74); $[M+H–H_2O]^+$, 221.1462 (100); $[M+H–2H_2O]^+$, 203.1368 (10.5); $[M+H–3H_2O]^+$, 185.1277 (2.5)	238.1549	238.1569	$C_{14}H_{22}O_3$	221.1464 (100)	$[C_{14}H_{21}O_2]^+$	H_2O
					203.1385 (45)	$[C_{14}H_{19}O]^+$	$2H_2O$
					185.1273 (15)	$[C_{14}H_{17}]^+$	$3H_2O$
					175.1041 (8)	$[C_{12}H_{15}O]^+$	$2H_2O + C_2H_4$
					161.0932 (0.5)	$[C_{11}H_{13}O]^+$	$2H_2O + C_3H_6$
					147.0776 (0.1)	$[C_{10}H_{11}O]^+$	$2H_2O + C_4H_8$
					143.0841 (1)	**$[C_{11}H_{11}]^+$**	**$3H_2O + C_3H_6$**
					137.0933 (31)	$[C_9H_{13}O]^+$	$2H_2O + C_5H_6$
					123.0771 (2)	**$[C_8H_{11}O]^+$**	**$2H_2O+C_6H_8$**
					119.1085 (3.5)	**$[C_6H_{14}O_2]^+$**	**C_8H_8O**
10	$[M+H]^+$, 239.1643 (45); $[M+H–H_2O]^+$, 221.1535 (100); $[M+H–2H_2O]^+$, 203.1410 (9); $[M+H–3H_2O]^+$, 185.1280 (1.2)	238.1570	238.1569	$C_{14}H_{22}O_3$	221.1566 (100)	$[C_{14}H_{21}O_2]^+$	H_2O
					203.1450 (82)	$[C_{14}H_{19}O]^+$	$2H_2O$
					185.1322 (10.5)	$[C_{14}H_{17}]^+$	$3H_2O$
					175.1114 (7)	$[C_{12}H_{15}O]^+$	$2H_2O + C_2H_4$
					161.1001 (6.5)	$[C_{11}H_{13}O]^+$	$2H_2O + C_3H_6$
					159.1205 (0.5)	**$[C_{12}H_{15}]^+$**	**$3H_2O + C_2H_2$**
					137.0998 (9)	$[C_9H_{13}O]^+$	$2H_2O + C_5H_6$

По-видимому, это становится возможным благодаря наличию в молекуле метильной группы в метановом фрагменте, соединяющем циклы. При этом в результате отрыва молекулы ацетилена становится возможным образование связи между освободившимися атомами углерода, а потеря трех молекул воды приводит к образованию стабильной сопряженной бициклической структуры.

Сравнение составов образующихся ионов при MS^2 фрагментации квазимолекулярных ионов соединений **6–10** (табл. 2), позволяет заключить о преимущественном образовании (помимо процессов только дегидратации) ионов состава $[C_8H_{11}O]^+$ для соединений **6**, **7**, **9**, ионов состава $[C_9H_9O]^+$ для соединений **6**, **7**, **8** и ионов состава $[C_9H_{13}O]^+$ для соединений **8**, **9**, **10**. Таким образом, можно исключить из сравнения ионы, обусловленные одновременной потерей квазимолекулярными ионами двух молекул воды и этилена, имеющие высокую интенсивность на всех спектрах, но не являющиеся структуро-специфичными, а также ионы, обусловленные потерей двух молекул воды и бутена (все отмечены звездочкой, табл. 2).

Нетрудно отметить, что наличие в спектре подобных соединений интенсивных сигналов ионов, обусловленных потерей одной молекулы воды и этилена как с совместной потерей CO, так и без нее, свидетельствует в пользу наличия в структуре квазимолекулярного иона пятичленного цикла. Для подобных соединений, содержащих шестичленный алициклический структурный фрагмент, было отмечено преимущественное совместное элиминирование двух молекул воды и пропилена, а также двух молекул воды и циклопентадиена. Для соединения **8**, сочетающего в своей структуре пяти и шестичленные алициклические фрагменты, наблюдалось снижение интенсивностей образования специфических ионов, обусловленных размером циклов (см. выше). При этом возросла интенсивность ионов, образованных при совместном элиминировании молекулы воды и циклогексадиена и характерных для фрагментации квазимолекулярных ионов соединения **7**, содержащего в структуре два шестичленных алициклических фрагмента. В MS^2 спектрах соединений **9**, **10** относительно высокую интенсивность показывали сигналы ионов, обусловленных деградацией шестичленного цикла. Однако из квазимолекулярного иона соединения **9** элиминировалась нейтральная частица состава C_8H_8O, что, как отмечалось выше, указывает на наличие семичленного алициклического фрагмента. В то же время, из квазимолекулярного иона соединения **10** элиминировалась молекула ацетилена совместно с тремя молекулами воды, что, как указывалось выше, свидетельствует в пользу наличия в молекуле метильной группы при метановом фрагменте, соединяющем циклы.

Таким образом, приведенные особенности распада квазимолекулярных ионов соединений **6–10** (табл. 2), позволяют использовать эти данные для идентификации озонидов, содержащих 5, 6, 7-членные циклы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ИК (в KBr) снимали на спектрофотометре Bruker Vertex-70 в таблетке KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C получены на спектрометре Bruker AvanceII-400 (400 МГц для ^{1}H и 125 МГц для ^{13}C ядер) в $CDCl_3$, при 30°C, внутренний стандарт ТМС. Для отнесения C-сигналов использована методика DEPT-135.

Масс-спектры получены на приборе LSMS-IT-TOF, Shimadzy, в режиме ионизации при атмосферном давлении (APCI) при одновременной регистрации положительных и отрицательных ионов. Температура ионного источника 300°C, поток газа-распылителя (азот) 2 л мин$^{-1}$, давление газа-осушителя 20 кПа. Потенциал источника составил +4.5 кВ (положительные ионы) и –3.8 кВ (отрицательные ионы). Диапазон регистрируемых значений *m/z* составил 100–1500.

Температуру плавления определяли в запаянном капилляре на приборе Buchi Melting Point B-540. Контроль за ходом реакции вели методом ТСХ на силуфоле в системе гексан:этилацетат, 5 : 1 по исчезновению исходного дикетона.

ОБЩАЯ МЕТОДИКА СИНТЕЗА ОЗОНИДОВ **6–8, 10**

К раствору 0.001 моль дикетона **1**, **2**, **3** или **5** в 2 мл серного эфира, помещенному в ледяную баню, прибавили при перемешивании 0.18 мл (0.015 моль) 30% водного раствора пероксида во-

Таблица 2. Отнесение фрагментации квазимолекулярных ионов $[M+H]^+$ алициклических 1,2,4-триоксоланов (озонидов) **6–10**

	Состав иона												
	$C_6H_{14}O_2$	$C_6H_9O_2$	$C_7H_{11}O_2$	C_7H_4O	C_7H_9O	C_8H_7O	$C_8H_{11}O$	C_9H_9O	$C_9H_{11}O_2$	$C_9H_{13}O$	$C_{10}H_{13}O_2$	$C_{10}H_{11}O$	$C_{12}H_{15}$
	Относительная интенсивность, % потерянные нейтральные фрагменты												
6				2.8* $2H_2O + C_4H_8$			15[а] $C_3H_6O_2$	83* $2H_2O + C_2H_4$	41[а] C_2H_6O				
7			0.1[б] $C_6H_{10}O$				2.7[б] $2H_2O + C_5H_6$	0.3* $2H_2O + C_4H_8$				2.5[б] $2H_2O + C_3H_6$	
8		3[б] $C_6H_{10}O$			0.5[б] $2H_2O + C_5H_6$	1* $2H_2O + C_4H_8$		0.3[б] $2H_2O + C_3H_6$		0.1[а] $C_3H_6O_2$	1[а] C_2H_6O	16* $2H_2O + C_2H_4$	
9	3.5[в] C_8H_8O									31[б] $2H_2O + C_5H_6$		0.1* $2H_2O + C_4H_8$	
10										9[б] $2H_2O + C_5H_6$			0.5[г] $3H_2O + C_2H_2$

* Ионы, не имеющие структурной специфичности.
а Ионы, специфичные для фрагментации исследованных пятичленных алициклических структур.
б Ионы, специфичные для фрагментации исследованных шестичленных алициклических структур.
в Ионы, специфичные для фрагментации исследованных семичленных алициклических структур.
г Специфические ионы, характерные только для соединения10, не связанные с разрушением алициклических структурных фрагментов квазимолекулярных ионов.

дорода. Затем по каплям добавили раствор 0.15 мл (0.001 моль) эфирата бора $BF_3 \cdot OEt_2$ в 2 мл серного эфира, поддерживая температуру 0°C. Реакционную смесь оставили при 20°C на 12 часов, затем нейтрализовали насыщенным раствором Na_2CO_3, эфирный слой отделили, промыли водой (3 × 3 мл), высушили $MgSO_4$ и отделенный фильтрат оставили на упаривание при 20°C. Получили:

2,3,14-Триоксатетрацикло[8.3.0.1^{1,4}.0^{4,8}]-тетрадекан (6), выход 86%, белый порошок, т.пл 122–124°C (из этанола). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2939, 2860, 1149, 1137, 1072, 922. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.18- 2.11(m). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: С-четвертичный 122.42, С-третичный 42.36, С-вторичные: 32.05, 31.13; 22.40. Масс-спектр: *m/z* 197.1191 [M+H]$^+$. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено *M* 196.1099.

2,3,16-Триоксатетрацикло [9.4.0.1^{1,4}.0^{4,9}]гексадекан (7), выход 92%, белые пластинчатые кристаллы, т.пл. 118.5–120°C (из этанола). Лит. дан. [2]: т.пл. 119–120°C (из метанола). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2938, 2857, 1269, 1157, 1138, 1066, 972, 923. Спектр ЯМР ^{1}H (CDCl3), δ, м.д.: 1.18–1.91 (m). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl3), δ, м.д.: С-четвертичный: 108.5; С – третичный: 41.21; С-вторичные: 32.56, 31.59; 30.75; 25.11; 23.96. Масс-спектр: *m/z* 225.1455 [M+H]$^+$. $C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено *M* 224.1412

2,3,15-Триоксатетрацикло [9.3.0.1^{1,4}.0^{4,9}]пентадекан (8), выход 81%, масло. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2940; 2867; 1446; 1349; 1099; 1045; 928. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.18–2.1 (m). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: С-четвертичные 123.62, 111.21; С –третичные: 47.79, 43.57; С-вторичные: 34.52, 34.15, 33.43, 32.52, 30.44, 25.58, 23.66, 22.58. Масс-спектр: *m/z* 211.1352 [M+H]$^+$. $C_{12}H_{18}O_3$. Вычислено *M* 210.1256.

2,3,17-Триоксатетрацикло[10.4.0.1^{1,4}.0^{4,10}]-гептадекан (9). К раствору 100 мг (0.45 ммоль) дикетона **4** в 2 мл этанола добавили 0.2 мл (1.64 ммоль) 30 %-ного водного раствора H_2O_2 и каплю 33%-ного раствора H_2SO_4 (0.4 ммоль). Смесь на 12 часов оставили при комнатной температуре. Далее нейтрализация и выделение как в общей методике (см. выше). Получили 60 мг (56 %) соединения **9** в виде игольчатых кристаллов, т.пл. 60–61°C (из этанола). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2938, 2858, 1157, 1138, 1066, 967, 923. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.18–1.91(m). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: С-четвертичные: 112.8; 109.6; С–третичные: 44.89; 41.50; С-вторичные: 35.99, 33.11; 32.34; 30.36; 30.15; 30.15; 29.06; 25.10; 23.89; 22.53. Масс-спектр: *m/z* 239.1612 [M+H]$^+$. $C_{14}H_{22}O_3$. Вычислено *M* 238.1569

10-Метил-2,3,16-триоксатетрацикло-[9.4.0.1^{1,4}.0^{4,9}]гексадекан (10). 200 мг (0.0009 моль) кетола **5a** расплавили на металлической бане при 180–186°C и выдержали при этой температуре в течение 30 мин. Дикетон **5**, полученный в результате термической дециклизации, растворили в 2 мл серного эфира, не растворившийся кетол **5a** (44 мг) отфильтровали. Фильтрат поместили в ледяную баню, прибавили при перемешивании 0.18 мл (0,015 моль) 30% раствора пероксида водорода и по каплям раствор 0.15 мл (0.001 моль) эфирата бора $BF_3 \cdot OEt_2$ в 2 мл серного эфира, поддерживая температуру 0°C. Реакционную смесь перемешивали при 20°C в течение 12 ч. Нейтрализация и выделение как в общей методике (см. выше). Получили 168 мг (70 %) соединения **10** в виде белого порошка, т.пл. 121–123.5°C (из этанола). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2956, 2935, 2863, 1205, 1190, 1126, 1062, 977, 923. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 0.90–0.91(d 3H, CH_3), 1.07–1.90 (m, 19H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl3), δ, м.д.: С-четвертичный: 108.24; С–третичные: 41.21; 35.51; С-вторичные: 32.92, 28.17; 25.29; 23.86; С-первичный: 15,98. Масс-спектр: *m/z* 239.1643 [M+H]$^+$. $C_{14}H_{22}O_3$. Вычислено *M* 238.1569.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимова Т.И., Солдаткина О.А. Пат. 2578609 (2016). РФ. Б.И. **2016**, 9.
2. Kondelikova J., Kralicek J., V. Kubanek V. *Collection Czech. Chem. Commun*. **1972**, *37*, 263.
3. Gomes G.P., Yaremenko I.A., Radulov P.S., Nom vikov R.A., Chernyshev V.V., Korlyukov A.A., Nik kishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2017**, *56*, 4955.

4. Yaremenko I.A., Gomes G.P., Radulov P.S., Belyakok va Yu.Yu., Vilikotskiy A.E., Vil' V.A., Korlyukov A.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *J. Org. Chem*. **2018**, *83*, 4402.
5. Yaremenko I. A., Terent'ev A.O., Vil' V.A., Novikov R.A., Chernyshev V.V., Tafeenko V.A., Levitsky D.O., Fleury F., Nikishin G.I. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20,* 10160.
6. Criegee R.; Lohaus G. *Chem. Ber.* **1953**, *86,* 1.
7. Griesbaum K., Liu X., Dong Y. *Tetrahedron* **1997**, *53,* 5463.
8. Griesbaum K., Liu X., Kassiaris A., Scherer M. *Liebigs Ann.* **1997**, 1381.
9. Barton V., Ward S. A., Chadwick J., Hill A., O'Neill P. M. *J. Med. Chem.* **2010***, 53,* 4555.
10. Dong Y., Chollet J., Matile H., Charman S.A., Chiu F.C.K., Charman W. N., Scorneaux B., Urwyler H., Tomas J. S., Scheurer C., Snyder C., Dorn A., Wang X., Karle J.M., Tang Y., Wittlin S., Brun R., Vennerstrom J.L. *J. Med. Chem.* **2005**, *48,* 4953.
11. Dong Y., Wittlin S., Sriraghavan K., Chollet J., Charman S.A., Charman W. N., Scheurer C., Urwyler H., Tomas J. S., Snyder C., Creek D.J., Morizzi J., Koltun M., Matile H., Wang X., Padmanilayam M., Tang Y., Dorn A., Brun R., Vennerstrom J. L. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 481.
12. Dong Y., Tang Y., Chollet J., Matile H., Wittlin S., Charman S.A., Charman W. N., Tomas J.S., Scheurer C., Snyder C., Scorneaux B., Bajpai S., Alexander S.A., Wang X., Padmanilayam M., Cheruku S.R., Brun R., Vennerstrom J. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14,* 6368.
13. Stocks P.A., Bray P.G., Barton V.E., Al-Helal M., Jones M., Araujo N.C., Gibbons P., Ward S.A., Hughes R.H., Biagini G.A., Davies J., Amewu R., Mercer A.E., Ellis G., O'Neill P.M. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, *46*, 6278.
14. Zhou L., Alker A., Ruf A., Wang X., Chiu F.C.K., Morizzi J., Charman S.A., Charman W.N., Scheurer C., Wittlin S., Dong Y., Hunzikerb D., Vennerstroma J.L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**. *18*, 1555.
15. Butler A.R., Yu-Lin Wu. *Chem. Soc. Rev.* **1992**. 85.
16. Opsenica D.M., Šolaja B.A. *J. Serb. Chem. Soc.* **2009**. *74,* 1155.
17. Araujo N.C.P., Barton V., Jones M., Stocks P.A., Ward S.A., Davies J., Bray P.G., Shone A.E., Cristiano M.L.S., O'Neill P.M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19,* 2038.
18. O'Neill P.M., Amewu R.K, Nixon G.L., ElGarah F.B., Mungthin M., Chadwick J., Shone A.E., Vivas L., Lander H., Barton V., Muangnoicharoen S., Bray P.G., Davies J., Park B. K., Wittlin S., Brun R., Preschel M., Zhang K., Ward S.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5693.
19. Sumit S., Mahajan S.S., Deu E., Lauterwasser E.M. W., Leyva M.J.L., Ellman J.A., Bogyo M., Renslo A.R. *Chem. Med. Chem*. **2011**, *6,* 415.
20. Henriksen B., Tysor J. L., Lomneth R. *J. Chem. Pharm. Res*., **2012**, *4*(4), 2012.
21. Wang X., Dong Y., Wittlin S., Charman S.A., Chiu F.C.K., Chollet J., Katneni K., Mannila J., Morizzi J., Ryan E., Scheurer C., Steuten J., Santo Tomas J., Snyder C., Vennerstrom J.L. *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 2547.
22. Cullen B., Henriksen B., Lomneth R. *J. Chem. Pharm. Res*., **2014**, *6*(10), 329.
23. Sun C., Zhao Y-Y., Curtis J.M. *Rapid Commun. Mass Spectrom*. **2012**, *26,* 921.
24. Thomas M.C. *Mass spectrometric approaches for the structural characterization of lipids by ozonolysis. University of Wolongong. Research Online*. **2012**. 322 p.

Novel Tetracyclic Spiro-1,2,4-trioxolanes (Ozonides): Synthesis and Mass-Spectrometry

T. I. Akimova[a], *, V. G. Rybin[b], and O. A. Soldatkina[a]

[a] *Far- Eastern Federal University, 690091, Russia, Vladivostok, ul. Sukhanova 8*
**e-mail: akimova.ti@dvfu.ru*
[b] *Zhirmunsky Institute of Marine Biology, Far Eastern Branch, RAS, 690041, Russia, Vladivostok, ul. Palchevsky 17*

Received July 25, 2018
Revised August 6, 2018
Accepted August 17, 2018

The interaction of alicyclic 1,5-diketones containing 5,6,7-membered cycles, with 30% H_2O_2 in ether or alcohol in the presence of boron etherate or strong mineral acids (HCl, H_2SO_4, $HClO_4$) yields new tetracyclic spiro-1,2,4-trioxolans (ozonides). Mass spectrometry studies of these compounds under the APCI conditions showed that the MS2 spectra of the compounds, depending on the size of the cycle, have their own characteristic features of decay; this allows us to further identify such compounds from the mass spectrum.

Keywords: alicyclic 1,5-diketones, hydrogen peroxide, spiro-1,2,4-trioxolans, ozonides tetracyclic, mass spectrometry APCI, quazi-molecular ions