

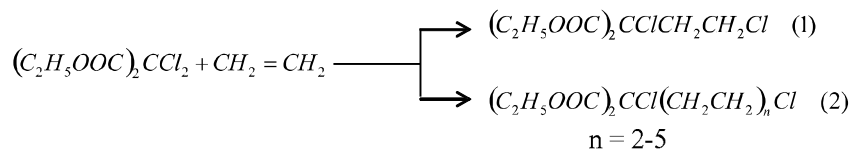
УДК 547-326:542.9

## РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДИЭТИЛДИХЛОРМАЛОНАТА

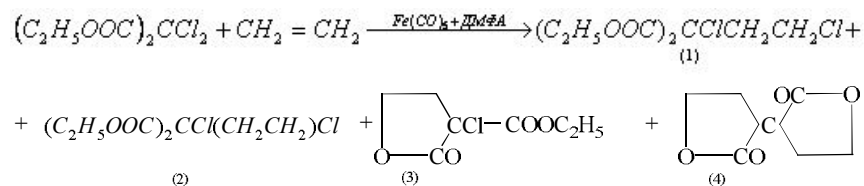
**Р.А. Амриев, Г.К. Ахмедьянова, Е.А. Буркина**

Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

В работах [1, 2] показано, что сложноэфирные группировки, соединенные с группой  $CCl_2$ , активируют последнюю в реакциях с гомолитическим разрывом связи C-Cl. Оказалось, что реакция диэтилдихлормалоната (ДЭДХМ) с этиленом в зависимости от типа инициирования проходит по схеме как типичной теломеризации, так и ступенчатой теломеризации, сопровождающейся радикальной лактонизацией. Так, при инициировании пероксидами трет-бутила (ПТБ) и бензоила (ПБ) в реакции ДЭДХМ с этиленом образуются аддукт (1) и линейные теломеры с  $n = 2-5$  (2).



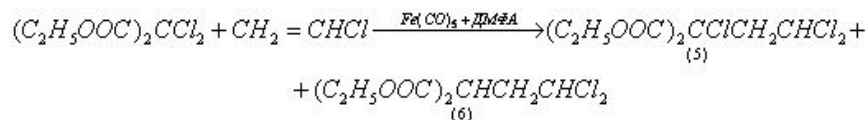
При инициировании системой пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$  + диметилформамид (ДМФА) реакция диэтилдихлормалоната с этиленом идет с образованием аддукта (1), теломера с  $n = 2$  (2), лактона (3) и спиролактона (4).



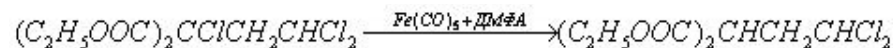
В данной реакции соединения (3) и (4) могут быть образованы по схеме ступенчатой теломеризации, сопровождающейся цепной радикальной лактонизацией, описанной в случае теломеризации этилена диэтилдихлормалонатом [3]. Таким образом, в реакциях

диэтилдихлормалоната с этиленом ступенчатая теломеризация с образованием лактонов имеет место только при иницировании системой  $Fe(CO)_5$ +ДМФА. Теломеризация этилена диэтилдихлормалонатом является примером возможностей изменения направления теломеризации с помощью подбора пероксидного и железокарбонильного инициатора и открывает доступ к хлорсодержащим алкилмалоновым эфирам и карбэтоксилактонам.

Благодаря эффективности системы  $Fe(CO)_5$ +ДМФА в качестве инициатора реакции диэтилдихлормалоната с этиленом, становится возможным использование ДЭДХМ как теломерена в реакциях с винилхлоридом, легко полимеризующими при пероксидном иницировании. Реакция диэтилдихлормалоната с винилхлоридом представляет интерес для синтеза труднодоступных иными путями полихлоралкиловых эфиров. Реакция диэтилдихлормалоната с винилхлорида исследована и использованием пероксидов и системы  $Fe(CO)_5$ +ДМФА [4]. При пероксидном иницировании эту реакцию не удается осуществить из-за полимеризации винилхлорида. В то время реакция ДЭДХМ с винилхлоридом эффективно иницируется системой  $Fe(CO)_5$ + ДМФА. В работе [4] показано, что характер продуктов реакции диэтилдихлормалоната с винилхлоридом зависит от соотношения взятых исходных веществ. Так, проведение реакции при соотношении исходных веществ примерно 1:1 приводит к образованию аддукта – диэтилхлор(β,β-дихлорэтил)малоната (5) и диэтил(β,β-дихлорэтил)малоната (6). Следует отметить, что в отличие от реакции ДЭДХМ с этиленом, иницированной системой  $Fe(CO)_5$ + ДМФА, в реакции с винилхлоридом лактонизация не имеет места. Кроме того, при соотношении исходных веществ примерно 1:1 реакция проходит по схеме присоединения и не приводит к образованию теломеров.



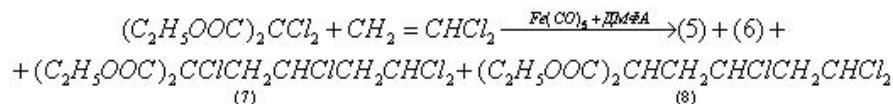
Можно предположить, что соединение (6) образуется в результате восстановления соединения (5) под действием  $Fe(CO)_5$ + ДМФА.



Известно применение координационных инициаторов на основе  $Fe(CO)_5$  для радикального восстановления широкого круга галогенорганических соединений [5, 6].

Проведение реакции диэтилдихлормалоната с винилхлоридом при соотношении исходных веществ ДЭДХМ: винилхлорид примерно 1:2

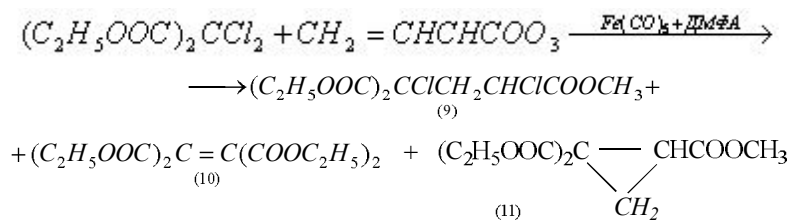
приводит к образованию наряду с (5) и (6) теломеров – диэтилхлор ( $\beta, \delta, \delta$ -трихлорбутил)малоната (7) и диэтил ( $\beta, \delta, \delta$ -трихлорбутил)малоната (8).



Образование в данной реакции соединения (8) возможно в результате радикального восстановления соединения (7) под действием системы  $Fe(CO)_5$ + ДМФА.

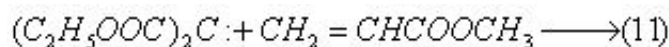
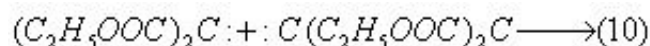
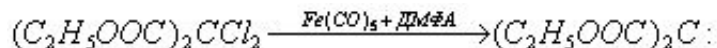
Таким образом, винилхлорид, широко используемый в производстве полимеров, может найти новые сферы применения как доступный мономер для получения труднодоступных полихлоралкилмалоновых эфиров в радикальных реакциях присоединения и теломеризации, инициируемых координационными инициаторами на основе пентакарбонила железа.

Известно, что при инициировании координационными инициаторами на основе  $Fe(CO)_5$  метилакрилат легко вступает в реакцию с диэтилдихлормалонатом [7], что открывает большие возможности для синтеза труднодоступных полифункциональных бромсодержащих соединений, представляющих практический интерес [8]. Как было показано выше, диэтилдихлормалонат при инициировании системой  $Fe(CO)_5$ + ДМФА активно реагирует с винилхлоридом, легко полимеризующимся подобно метилакрилату в условиях пероксидного инициирования. В связи с этими результатами значительный интерес может представлять реакция диэтилдихлормалоната с метилакрилатом при инициировании системой  $Fe(CO)_5$ + ДМФА. Действительно показано [9], что в присутствии системы  $Fe(CO)_5$ + ДМФА диэтилдихлормалонат активно взаимодействует с метилакрилатом с образованием аддукта – диэтилхлор( $\beta$ -хор- $\beta$ -карбметоксиэтил)малоната (9), тетраэтилэтилтетракарбоксилата (10) и 1,1-дикарбэтокси-2-карбметоксидипропана (11).



Соединения (10) и (11) могут быть образованы в результате превращений дикарбэтоксикарбена :  $C(COOC_2H_5)_2$ , промежуточно образующегося из диэтилдихлормалоната под действием  $Fe(CO)_5$ + ДМФА. Можно представить, что

соединение (10) является продуктом димеризации дикарбэтоксикарбена и присоединение этого карбена по двойной связи метилакрилата приводит к соединению (11).



Таким образом, радикальные реакции диэтилдихлормалоната с этиленом, винилхлоридом и метилакрилатом позволяют получать в одну стадию труднодоступные полифункциональные хлорсодержащие соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева Т.Т., Виноградова Л.В., Амриев Р.А. Новые побочные примеры теломеризации этилена хлорорганическими соединениями // Тезисы докл. II Всесоюз. научн. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». – Баку, 1978. – Часть 2. – С. 15-16.
2. Виноградова Л.В., Величко Ф.К., Амриев Р.А., Фрейдлина Р.Х. Теломеризация этилена дихлормалоновым эфиром // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1980. – №1 – С. 203-207.
3. Величко Ф.К., Амриев Р.А., Пудова Т.А., Фрейдлина Р.Х. Ступенчатая теломеризация алкенов – 1 с диэтилдихлормалонатом и образование спиродилактонов // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1977. – №2 – С. 369-372.
4. Амриев Р.А., Абдулкина З.А., Величко Ф.К. Присоединение дихлормалонового эфира к винилхлориду, инициированное пентакарбонилем железа в сочетании с нуклеофильным соинициатором // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1980. – №11 – С. 2660-2662.
5. Чуковская Е.Ц., Гасанов Р.Г., Кадрор И.И., Фрейдлина Р.Х. Карбонилы металлов подгруппы Cr и Fe как инициаторы радикальных реакций галогенорганических соединений // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1979. – Т.24, №2 – С. 161-168.
6. Фрейдлина Р.Х., Гасанов Р.Г., Кузьмина Н.А., Чуковская Е.Ц. Карбонилы переходных металлов в сочетании с донорами водорода – инициаторы каталитического восстановления трихлорметильных радикалов // Успехи химии – 1985. – Т.54, вып.7. – С. 1127-1150.
7. Пудова Т.А., Величко Ф.К., Терехова Л.И., Фрейдлина Р.Х. Присоединение диэтилдихлормалоната к метилакрилату в присутствии

различных иницирующих систем // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1973. – №6. – С. 1354-1357.

8. Freidlina R.Kh., Velichko F.K. synthetic applications of hemolytic addition and telomerization reactions of bromine-containing addends with unsaturated compounds containing electron-withdrawing substituents // Synthesis. – 1977. – №3. – P. 145-154.

9. Величко Ф.К., Амриев Р.А., Фрейдлина Р.Х. Гомолитическое присоединение дихлормалонового эфира к метилакрилату // Изв. АН СССР. Сер. хим. –1977. – №6 – С. 1455-1456.

#### **Түйіндеме**

*Бұл жұмыста темір пентакарбонилі - диметилформамид жүйесінің қатысуында жүретін диэтилдихлормалонаттың этилен, винилхлорид және метилакрилатпен радикалды реакциялары талдан қорытылған. Бұл реакциялардың маңызды полифункционалды хлорлы қосылыстарды түзетіндігі көрсетілген.*

#### **Resume**

*In this article are generalized radical reactions of dimethyldichloromalonate with ethylene, vinylchloride and methylacrilate in whitness of system pentacarbonil of ferric +dimethylformamid. It is shown that these reactions bring about formation important polyfunctional chloral-containing joins.*

ӘОЖ 547-326:542.9

## **АКРИЛ ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ МЕТИЛДИБРОМАЦЕТАТ ПЕН МЕТИЛ – А,А – ДИБРОМПРОПИОНАТТЫ РАДИКАЛДЫ ҚОСЫП АЛУЫ**

**Р.Ә. Әміреев, А.Д. Сатыбалдин**

*С. Торайғыров ат. Павлодар мемлекеттік университеті*

Радикалды қосып алу реакцияларында қанықпаған қосылыстардың электрофилді аддендтермен әрекеттесуге қабілеттілігіне қос байланыстың жанындағы орынбасушы едәуір ықпал тигізеді [1]. Алкендердің молекулаларында қос байланыстың жанындағы көміртек атомы полярлы орынбасушымен байланысқан болса олардың алкил радикалдарымен әрекеттесу қабілеттілігіне ежүлі әсерін тигізеді [2]. Соңғы жылдары қос байланыстың жанында электрондонорлы орынбасушысы бар қанықпаған