ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 11, 1966

УДК 547.722.4

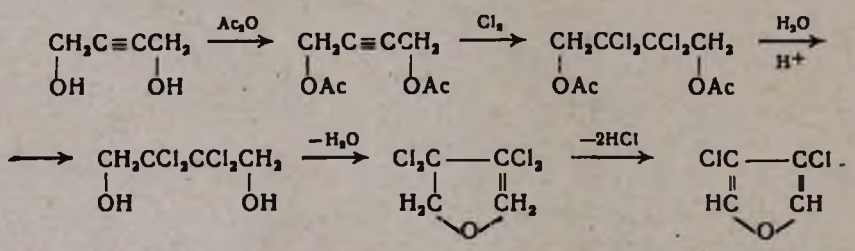
Синтез 3,4-дихлорфурана

Г. М. Мкрян, С. Э. Зурабян, А. В. Арутюнян и Р. А. Казарян

Известно, что введение галоида в β-положение и особенно двух галоидных атомов в 2,3-положение сопряженных диенов приводит к соединениям, полимеризующимся значительно быстрее соответствующих углеводородов; в частности, 2,3-дихлорбутадиен-1,3 полимеризуется примерно в 2000 раз быстрее бутадиена [1]. В связи с этим можно было ожидать, что в 3,4-дихлорфуран, имеющий структуру, родственную 2,3-дихлорбутадиену-1,3, в отличие от фурана, окажется соединением, способным самопроизвольно полимеризоваться.

Непосредственное хлорирование фурана элементарным хлором, как известно, приводит к смеси 2-, 2,5-, и 2,3,5-галоидопроизводных. Единственное упоминание в литературе о 3,4-дихлорфуране относится к 1930 году, где синтез его был осуществлен декарбоксилированием 3,4-дихлорпирослизевой кислоты [2]. В работе не указывалось о способности 3,4-дихлорфурана к полимеризации.

Синтез 3,4-дихлорфурана был осуществлен нами, исходя из бутин-2-диола-1,4 по следующей схеме:



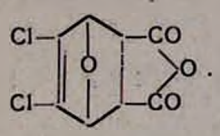
Получение 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола путем хлорирования диацетата бутиндиола и его омыления давало более высокий суммарный выход продукта, чем при непосредственном хлорировании бутиндиола. Наши попытки получить тетрахлорбутандиол с удовлетворительными выходами хлорированием бутиндиола по известным в литературе потентным данным [3,4] не увенчались успехом.

Попытки провести циклизацию тетрахлорбутандиола в тетрахлортетрагидрофуран были безуспешными в случае применения таких дегидратирующих агентов, как серная и фосфорная кислоты. Либо исходное вещество возвращалось неизменным, либо реакционная масса значительно осмолялась (конц. серная кислота при температуре ~150°). Твердые водоотнимающие агенты, применяемые для циклизации γ-гликолей [5], оказались более подходящими. Выяснилось, что во всех

случаях наряду с циклодегидратацией при температуре ~200° происходит также и отщепление хлористого водорода.

Из испытанных отщепляющих агентов — безводный хлористый цинк, фосфат алюминия и окись алюминия — наилучшим оказалась прокаленная при 300—400° окись алюминия. В среде дифенилового эфира при температуре 190—220° с одновременной отгонкой продуктов из зоны реакции был получен 3,4-дихлорфуран с выходом 54%. При использовании хлористого цинка и фосфата алюминия выход дихлорфурана колебался в пределах 16—20%.

3,4-Дихлорфуран легко вступает в реакцию с малеиновым ангидридом, давая неизвестный до сих пор 3,6-эндоксо-4,5-дихлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид:



Полученный 3,4-дихлорфуран при стоянии без стабилизатора в течение 1,5—2 месяцев превращается в вязкий полимерный продукт. Об исследовании по полимеризации 3,4-дихлорфурана будет сообщено позднее.

Экспериментальная часть

Диацетат бутин-2-диола-1,4 получен с выходом 91,2% нагреванием бутиндиола с уксусным ангидридом [6]. Хлорирование диацетата с выходом диацетата 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола 60,5% осуществлено при 20° в четыреххлористом углероде [7].

2,2,3,3-Тетрахлорбутандиол. Смесь 78 *г* диацетата 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола, 40 *мл* воды, 80 *мл* концентрированной соляной кислоты и 150 *мл* спирта перемешивали 6 часов при 50—60°. Реакционную смесь упаривали в вакууме почти досуха. Кристаллический остаток отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из водного спирта. Выход 52,0 *г* (91,2%) 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола с т. пл. 254—255° (лит. [7] т. пл. 250°).

3,4-Дихлорфуран. В трехтубусную колбу помещали смесь 114 *г* 2,2,3,3-тетрахлорбутандиола, 100 *г* прокаленной при 300—400° окиси алюминия и 200 *мл* дифенилового эфира, нагревали до температуры 190—220° при перемешивании. Отгоняющиеся продукты конденсировали в нисходящем холодильнике и собирали в приемнике. Реакцию считали законченной, когда прекращался отгон продуктов из реакционной колбы (~2 часа). Отгон промывался водой, раствором соды, снова водой, затем сушили сульфатом магния. После перегонки получили 37,2 *г* (54,3%) 3,4-дихлорфурана, кипящего при 117—119°/680 *мм*, 55—56°/70 *мм*, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,4119 (лит. [2] т. кип. 122,8—123,1°, n_D^{20} 1,4861, d_4^{20} 1,4136). Найдено %: Cl 51,8. $C_4H_2Cl_2O$. Вычислено %: Cl 51,75.

При стоянии в течение 1,5—2 месяцев дихлорфуран превращается в вязкий полимерный продукт.

3,6-Эндоксо-4,5-дихлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид. Смесь 4,1 *г* 3,4-дихлорфурнаа и 3,0 *г* малеинового ангидрида в 8 *мл* бензола слегка нагрета и оставлена на 2 часа при комнатной температуре. Выпавший аддукт (5,9 *г*) отфильтрован; из маточника выделен еще 1,0 *г* вещества. После перекристаллизации из бензола т. пл. 147—147,5°. Найдено %: C 40,72, H 1,69, Cl 30,01. $C_8H_4Cl_2O_4$. Вычислено %: C 40,86, H 1,71, Cl 30,21.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 18 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Петров*, Усп. хим., 13, 203 (1944).
2. *A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson*, J. Am. Chem. Soc., 52, 2083 (1930).
3. Брит. пат., 803058 (1958) [C. A., 53, 7992 (1959)].
4. *A. Echte, H. Günster*, Пат. ФРГ, 1152395 (1964) [РЖХим., 1965, 6Н27].
5. Брит. пат. 508548 (1939) [C. A., 34, 779 (1940)].
6. *G. F. Hennion, F. D. Kuplecki*, J. Org. Chem., 18, 1601 (1953).
7. *T. Haga, M. Sato*, Японск. пат., 18270 (1960) [C. A., 55, 22136 (1961)].