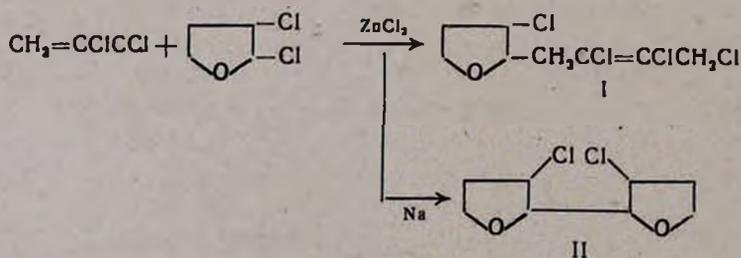


ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА  
 К 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНУ-1,3

А. О. ТОСУНЯН, Р. А. КУРОЯН и С. А. ВАРТАНЯН

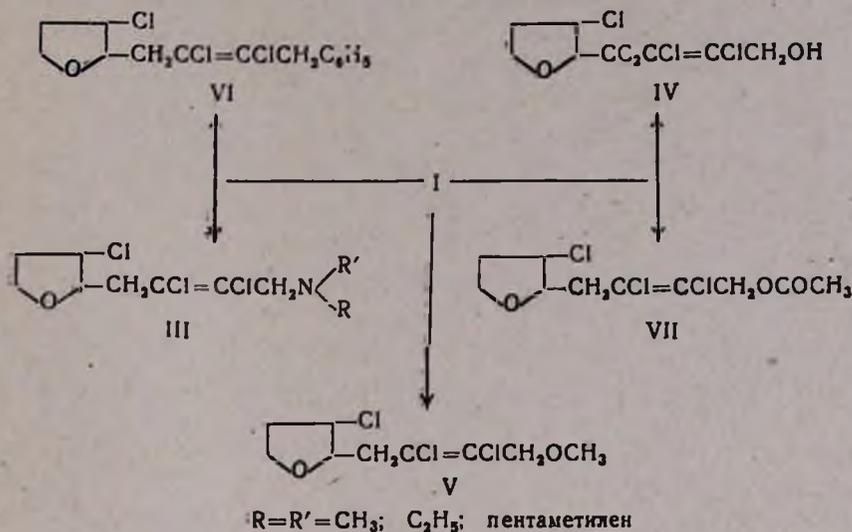
Известно, что  $\alpha$ -хлорэфиры присоединяются к 2,3-дихлорбутадиену-1,3 в положении 1,4 [1]. Ранее нами было показано [2], что присоединение ДТФ к хлоропрену и изопрену также протекает по месту 1,4. В настоящей работе нами исследованы порядок и направленность реакции присоединения ДТФ к 2,3-дихлорбутадиену-1,3. Показано, что и в данном случае присоединение протекает аналогичным образом. Однако, основной продукт реакции — хлорид I — в малых количествах содержит другой хлорид, являющийся, по всей вероятности, продуктом конденсации двух молекул ДТФ, который имеет температуру кипения, близкую к таковой тетрахлорида I и, поэтому, результат анализа последнего не совпадает с расчетным. В пользу сказанного свидетельствует тот факт, что ДТФ в условиях эксперимента в отсутствии диена также дает этот продукт. Последний содержит 33% хлора и не содержит реакционноспособного атома хлора. Хлорид II образуется также с помощью реакции Вюрца нагреванием ДТФ в растворе эфира в присутствии натрия.



Строение побочного продукта полностью не доказано, но, как видно из вышеприведенного, он, по всей вероятности, представляет собой дихлорид II.

Первичный атом хлора в тетрахлориде I очень реакционноспособен. Он вступает в реакцию с аминами (диметиламин, диэтиламин, пиперидин), давая соответствующие третичные амины — 1-диалкиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутены-2 III. Гидролизом хлорида I с помощью 15%-ного раствора карбоната калия получен 1-окси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 IV.

Тетрахлорид I с метиловым спиртом в присутствии едкого кали дает 1-метокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 V. Хлорид I алкилирует бензол в присутствии хлористого алюминия, давая хлорид VI. Кипячением тетрахлорида I с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты образуется 1-ацетокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 VII.



### Экспериментальная часть

Все опыты были проведены по нашим прописям [2].

1,2,3-Трихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 I. Из 28,2 г 2,3-дихлортetraгидрофурана и 24,6 г свежеперегнанного 2,3-дихлорбутадиена-1,3 [3] (стабилизированного гидрохиноном) в присутствии 1 г свежеплавленного хлористого цинка после многократной перегонки получено 31,6 г (59,8%) сравнительно чистого 1,2,3-трихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 I. Т. кип. 117—121°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5220,  $d_4^{20}$  1,3959;  $M_{rD}$  57,68, вычислено 57,58. Найдено %: Cl 50,24; 50,35.  $C_8H_{10}Cl_4O$ . Вычислено %: Cl 53,79. При помощи тонкослойной хроматографии разделить хлориды I и II не удалось.

2-(2'-Хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-хлортetraгидрофуран II. а) 12 г ДТФ в 15 мл эфира в присутствии 0,5 г свежеплавленного хлористого цинка нагревалось при 35—37° в течение 16 часов. После обычной обработки получено 8 г (90,0%) 2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-хлортetraгидрофурана II; т. кип. 112—113° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4870,  $d_4^{20}$  1,3062. Найдено %: Cl 33,44; 33,26.  $C_8H_{11}Cl_2O_2$ . Вычислено %: Cl 33,65.

б) Из 4,4 г ДТФ в 15 мл сухого эфира и 0,75 г натрия получено 3 г (83,3%) 2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-хлортetraгидрофурана II. Т. кип. 131—138° при 9 мм,  $n_D^{20}$  1,4870.

*1-Диэтиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 III* ( $R=R'=C_2H_5$ ). Из 4 г тетрахлорида I и 2 г диэтиламина в закрытой ампуле получено 3,3 г (66,0%) 1-диэтиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 III ( $R=R'=C_2H_5$ ). Т. кип. 137—139°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5080,  $d_4^{20}$  1,0112;  $MR_D$  76,37, вычислено 75,13. Найдено %: N 4,88.  $C_{12}H_{20}Cl_2NO$ . Вычислено %: N 4,66. Из нейтральных продуктов получено 0,4 г хлорида II; т. кип. 112—113°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4872.

*1-Диметиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 III* ( $R=R'=CH_3$ ). 7,8 г тетрахлорида I, растворенного в 30 мл сухого эфира, насыщалось диметиламино (привес 3 г). Получено 5,6 г (69,5%) 1-диметиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 III ( $R=R'=CH_3$ ); т. кип. 123—124°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5090,  $d_4^{20}$  1,1175;  $MR_D$  65,91, вычислено 66,00. Найдено %: N 5,16; 5,13.  $C_{10}H_{16}Cl_2NO$ . Вычислено %: N 5,14. Т. пл. йодметилата 136—137° (ацетон). Из нейтральных продуктов получено 0,6 г хлорида II; т. кип. 116—117° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4875.

*1-Пиперидил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 III* ( $R=R'$ =пентаметилен). Смесь 4 г тетрахлорида I и 3,1 г пиперидина в 15 мл сухого этанола кипятилась при 75—80° в течение 12 часов. Получено 3,1 г (66,0%) 1-пиперидил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 III ( $R=R'$ =пентаметилен); т. кип. 159—161°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5250,  $d_4^{20}$  1,2212;  $MR_D$  78,32, вычислено 77,61. Найдено %: N 4,46; 4,52.  $C_{11}H_{20}Cl_2NO$ . Вычислено %: N 4,48. Из нейтральных продуктов получено 0,38 г хлорида II; т. кип. 112—113°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4870.

*1-Окси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 IV*. Смесь 8 г тетрахлорида I и 30 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при 100° в течение 18 часов. После обычной обработки получено 4,6 г (62,1%) 1-окси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 IV; т. кип. 139—141°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5210,  $d_4^{20}$  1,3856;  $MR_D$  53,95, вычислено 53,24. Найдено %: Cl 43,00.  $C_8H_{11}Cl_2O_2$ . Вычислено %: Cl 43,38.

Найдено по Церевитинову  $OH \cong 1$ .

*1-Метокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 V*. К раствору 1,7 г едкого кали в 25 мл метанола добавлено 8 г тетрахлорида I. После обычной обработки получено 4,1 г (52,5%) 1-метокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 V; т. кип. 115—117°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5260. Найдено %: Cl 40,80.  $C_8H_{13}Cl_2O_2$ . Вычислено %: Cl 41,04. Полученный продукт при стоянии в течение дня полимеризуется в прозрачную массу.

*1-Фенил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 VI*. К смеси 7 г тетрахлорида I и 25 мл бензола добавлялось 2 г безводного хлористого алюминия. Реакция проводилась при температуре кипения бензола в течение 18 часов. После обычной обработки получено 4,6 г (56,8%) 1-фенил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)–

бутена-2 VI. Т. кип.  $161-163^{\circ}/2,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,5565. Найдено %: Cl 34,90.  $C_{14}H_{18}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 34,86.

*1-Ацетокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 VII.* Смесь 7 г тетрахлорида I, 3 г ацетата натрия и 15 мл уксусной кислоты кипятилась при температуре  $110^{\circ}$  в течение 9 часов. После обычной обработки получено 4 г (52,6%) 1-ацетокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 VII. Т. кип.  $145-147^{\circ}/3,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4975,  $d_4^{20}$  1,3464;  $M_{RD}$  62,55, вычислено 63,62. Найдено %: Cl 37,05.  $C_{10}H_{13}Cl_3O_2$ . Вычислено %: Cl 37,04.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 28 VII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, С. А. Акопян, С. Э. Зурбян, Арм. хим. ж., 19, 500 (1966).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966); Арм. хим. ж., 20, 213 (1967).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 50 (1965).