

УДК 547.314 + 547.38 + 547.36

АЛКОКСИГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ДИХЛОРСТИРОЛОВ В СРЕДЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ С₃-СПИРТОВ

© 2020 г. Г. М. Талыбов^а *, А. Р. Азизбейли^а, Э. Г. Мамедбейли^а, Г. Р. Гурбанов^б **

^а Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана,
1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы 30

*e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

^б Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
1010, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг 20

**e-mail: ebikib@mail.ru

Поступила в редакцию 07 июня 2019 г.

После доработки 03 декабря 2019 г.

Принята к публикации 20 декабря 2019 г.

Алкоксигалогенирование дигалогензамещенных стиролов в среде аллилового и пропаргилового спиртов в присутствии клиноптилолита $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$ с участием *N*-бромсукцинимиды или кристаллического йода приводит к получению β-галогенэфиров непредельных С₃-спиртов с высокими выходами.

Ключевые слова: алкоксигалогенирование, ароматические ненасыщенные эфиры, β-галогенэфиры.

DOI: 10.31857/S0514749220010061

Воздействие микроорганизмов на продукты переработки нефти – топлива, масла, смазки и др. в условиях эксплуатации, хранения и транспортировки ведет к резкому негативному изменению их физико-химических и эксплуатационных свойств. А накопление в них продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (карбоновых кислот, перекисей, серосодержащих соединений и др.) провоцирует такие нежелательные явления, как коррозия, засоренность емкостей, оборудования и пр. [1].

Чаще всего в нефтепродуктах обнаруживаются бактерии *Pseudomonas Aeruginosa*, *Mycobacterium*, грибы *cladosporium rezina* и др. Известно, что эффективные химические средства защиты масел и топлив от биологических повреждений (биоциды) найдены среди галоген-, азот-, бор- и серосодержащих соединений [2], причем подавляющее большинство – эмпирическим путем.

Ароматические ненасыщенные эфиры, проявившие наиболее высокий бактерицидный эффект были исследованы на наличие антикоррозионных свойств в следующих агрессивных средах: морская вода, пластовая вода, пластовая вода с нефтью, содержащие сероводород и сульфатвосстанавливающие бактерия [3].

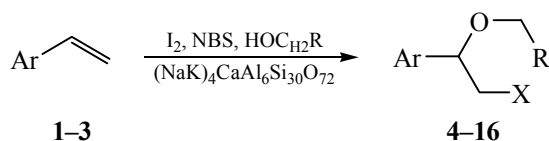
Данные, накопившиеся к настоящему времени, свидетельствуют о том, что многие пропаргильные соединения являются эффективными средствами для предохранения металлов от коррозии в минеральных кислотах [4].

Одним из рациональных способов получения β-галогенэфиров является алкоксигалогенирование двойной связи в среде С₃-непредельных спиртов и иодом в присутствии HgO или *N*-бромсукцинимиды [5–7].

Нами найдено, что замена последнего на клиноптилолит $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$ способствует проведению процесса с участием более безопасного и неядовитого катализатора. В качестве замещенных алкенов использовались дихлорстиролы, в результате алкоксигалогенирования которых получают с выходом до 80% β-галогенэфиры ароматического ряда (4–16) (схема 1).

О региоселективном алкоксигалогенировании двойной связи *para*-замещенных стирола свидетельствует наличие сигналов метиленовых протонов иодсодержащих соединений (1–3, 7–9) при ~3.21 д.д (1H, CH₂I, *J* 8.3, 5.8 Гц) и ~3.46 д.д (1H, CH₂I, *J* 8.3, 5.8 Гц) в спектрах ЯМР ¹H продуктов реакции,

Схема 1.



Ar = 2,6-Cl₂Ph (**1**, **4**, **7**, **10**), 2,4-Cl₂Ph (**2**, **5**, **8**, **11**), 3,4-Cl₂Ph (**3**, **6**, **9**, **12**); X = Br (**4–6**, **10–12**); I (**1–3**, **7–9**);
R = CH=CH₂ (**1–3**, **7–9**), C≡CH (**4–6**, **1–12**).

а также присутствие в ИК спектрах полосы поглощения валентных колебаний связи C–I в области 545–560 см⁻¹. Для бромсодержащих аналогов (**4–6**, **10–12**) эти параметры проявляются в областях ~ 3.42 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц) и ~ 3.51 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц).

Структура полученных β-галогенэфиров ароматического ряда подтверждена данными ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектроскопии, а также данными элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений снимали в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле) сняты на приборе Spеcord 75 IR. Спектры ЯМР веществ в растворе СДCl₃ записаны на приборе Bruker SF-300 с рабочей частоты 300 и 75 МГц, внутренний стандарт-ГМДС. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены столике «Voetius».

1,3-Дихлор-2-{2-иодо-1-[(проп-2-ен-1-ил)окси]-этил}бензол (1). В охлажденную (-5±0°C) и интенсивно перемешиваемую смесь из 14 г (0.25 моль) аллилового спирта и 44.8 г (0.25 моль) 2,6-дихлорстирола добавляли 2.6 г клиноптилолита (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂, затем порциями (по 1 г) 31.5 г (0.12 моль) мелкорастертого кристаллического йода. Перемешивание продолжали при комнатной температуре еще 3–4 ч, затем смесь фильтровали, фильтрат промывали раствором Na₂S₂O₃ и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили CaCl₂, эфир удаляли в роторном испарителе, остаток перекристаллизовывали. Выход 30.4 г (68%), т.пл. 98–99°C (из этанола). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3010, 1640, 1630, 1515, 1360, 1270, 842, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.22 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.51 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 4.00 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.43 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 5.17 д.д.т (1H, H₂C=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.26 д.д.д (1H, H₂C=, *J*_{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*_{транс} 17.3 Гц), 7.29 д (1H, C₆H₃,

J 8.8 Гц), 7.54 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.7 Гц), 7.69 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.7 Гц). ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 133.1 (C³), 135.6 (C⁴), 134.9, 159.6. Найдено, %: C 37.41; H 3.55; Cl 19.46; I 35.58. C₁₁H₁₁Cl₂IО. Вычислено, %: C 37.01; H 3.11; Cl 19.86; I 35.55.

2,4-Дихлор-1-{2-иодо-1-[(проп-2-ен-1-ил)окси]-этил}бензол (2) получен из 2,4-дихлорстирола, аллилового спирта, и кристаллического йода. Выход 66.8%, т.пл. 96–98°C (из этанола). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3010, 1640, 1630, 1515, 1343, 1270, 845, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.22 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.46 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 4.01 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.43 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 5.16 д.д.т (1H, H₂C=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.25 д.д.д (1H, H₂C=, *J*_{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.88 д.д.т (1H, CH=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*_{транс} 17.3 Гц), 7.28 д.д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 8.8, 2.4 Гц), 7.51 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.4 Гц), 7.73 д.д (1H, C₆H₃, *J* 2.7, 0.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 133.1 (C⁴), 135.6 (C²), 134.9, 134.4, 159.6. Найдено, %: C 37.41; H 3.16; Cl 19.55; I 35.43. C₁₁H₁₁Cl₂IО. Вычислено, %: C 37.01; H 3.11; Cl 19.86; I 35.55.

1,2-Дихлор-4-{2-иодо-1-[(проп-2-ен-1-ил)окси]-этил}бензол (3) получен из 3,4-дихлорстирола, аллилового спирта, и кристаллического йода. Выход 66.8%, т.пл. 97–99°C (из этанола). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3080, 3010, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 845, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.20 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.47 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 4.03 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.42 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 5.18 д.д.т (1H, H₂C=, *J*_{цис} 10.37, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.25 д.д.д (1H, H₂C=, *J*_{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.88 д.д.т (1H, CH=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*_{транс} 17.3 Гц), 7.28 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.3, 0.5 Гц), 7.53 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.6 Гц), 7.66 д.д (1H, C₆H₃, *J* 2.6, 2.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 131.1 (C²), 132.6 (C¹), 134.9, 159.6. Найдено, %: C 37.22; H 3.18; Cl 19.47, I 35.55. C₁₁H₁₁Cl₂IО. Вычислено, %: C 37.01; H 3.11; Cl 19.86; I 35.55.

2-{2-Бromo-1[(проп-2-ен-1-ил)окси]этил}-1,3-дихлорбензол (4). К охлажденной (–5°C) эквимолярной смеси из 14 г (0.17 моль) 2,6-дихлорстирола и 10 г (0.17 моль) аллилового спирта постепенно добавляли 14 г (0.17 моль) *N*-бромсукцинимид так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0°C. Перемешивание продолжали 3 ч при комнатной температуре, образовавшийся сукцинимид отфильтровывали, смесь подщелачивали раствором 15 г едкого натра в 100 мл воды, экстрагировали эфиром и сушили CaCl₂. После удаления эфира перегонкой в вакууме, выделено соединение **4**. Выход 71.8%, т.пл. 94–96°C (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3010, 1640, 1630, 1515, 1360, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.41 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.51 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц), 4.02 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.42 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 5.16 д.д.т (1H, H₂C=, *J*_{цис} 10.37, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.25 д.д.д (1H, H₂C=, *J*_{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.88 д.д.т (1H, CH=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*_{транс} 17.3 Гц), 7.28 д (1H, C₆H₃, *J* 8.8 Гц), 7.54 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.7 Гц), 7.69 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 133.1 (C³), 135.6 (C¹), 134.9, 158.4. Найдено, %: C 42.57; H 3.54; Br 25.66; Cl 22.86. C₁₁H₁₁BrCl₂O. Вычислено, %: C 42.62; H 3.58; Br 25.77; Cl 22.87.

1-{2-Бromo-1[(проп-2-ен-1-ил)окси]этил}-2,4-дихлорбензол (5) получен из 2,4-дихлорстирола, аллилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 66.8%, т.пл. 91–93°C (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3010, 1640, 1630, 1515, 1313, 1270, 848, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.42 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.51 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц), 4.00 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.43 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 5.17 д.д.т (1H, H₂C=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.26 д.д.д (1H, H₂C=, *J*_{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*_{транс} 17.3 Гц), 7.24 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.4 Гц), 7.53 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.4 Гц), 7.72 д.д (1H, C₆H₃, *J* 2.7, 0.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 133.1 (C⁴), 135.6 (C²), 134.9, 159.6. Найдено, %: C 42.77; H 3.51; Br 25.73; Cl 22.64. C₁₁H₁₁BrCl₂O. Вычислено, %: C 42.62; H 3.58; Br 25.77; Cl 22.87.

4-{2-Бromo-1[(проп-2-ен-1-ил)окси]этил}-1,2-дихлорбензол (6) получен из 3,4-дихлорстирола, аллилового спирта, и *N*-бром-сукцинимид. Выход 68.7%, т.пл. 93–95°C (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3010, 2100, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.40 д.д

(1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.52 д.д (1H, CH₂Br, *J* 10.3, 5.8 Гц), 4.02 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.42 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 5.17 д.д.т (1H, H₂C=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.25 д.д.д (1H, H₂C=, *J*_{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.88 д.д.т (1H, CH=, *J*_{цис} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*_{транс} 17.3 Гц), 7.30 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.3, 0.5 Гц), 7.53 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.6 Гц), 7.67 д (1H, C₆H₃, *J* 2.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 130.9, 131.1 (C²), 132.6 (C¹), 134.9, 134.4, 159.6. Найдено, %: C 42.65; H 3.63; Br 25.71; Cl 22.57. C₁₁H₁₁BrCl₂O. Вычислено, %: C 42.62; H 3.58; Br 25.77; Cl 22.87.

1,3-Дихлор-2-{2-иодо-1[(проп-2-ин-1-ил)окси]этил}бензол (7) получен из 2,6-дихлорстирола, пропаргилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 67.7%, т.пл. 92–94°C (из этанола). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300, 3080, 3010, 2100, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.52 т (1H, ≡CH, ⁴*J* 2.4 Гц), 3.23 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.42 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.83 д.д (1H, ≡CCH₂O, ²*J* 16.2, ⁴*J* 2.4 Гц), 4.04 д.д (1H, ≡CCH₂O, ²*J* 16.2, ⁴*J* 2.4 Гц), (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 7.29 д (1H, C₆H₃, *J* 8.8 Гц), 7.54 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.7 Гц), 7.69 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 133.1 (C³), 135.6 (C¹), 134.9, 134.4, 159.6. Найдено, %: C 37.67; H 2.54; Cl 19.67; I 35.67. C₁₁H₉Cl₂IO. Вычислено, %: C 37.22; H 2.56; Cl 19.97; I 35.75.

2,4-Дихлор-1-{2-иодо-1[(проп-2-ин-1-ил)окси]этил}бензол (8) получен из 2,4-дихлорстирола, пропаргилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 66.8%, т.пл. 90–92°C (из этанола). Найдено, %: C 37.32; H 2.64; Cl 19.91; I 35.72. C₁₁H₉Cl₂IO. Вычислено, %: C 37.22; H 2.56; Cl 19.97; I 35.75. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300, 3080, 3010, 2100, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.50 т (1H, ≡CH, ⁴*J* 2.4 Гц), 3.22 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.42 д.д (1H, CH₂I, *J* 10.3, 5.8 Гц), 3.83 д.д (1H, ≡CCH₂O, ²*J* 16.2, ⁴*J* 2.4 Гц), 4.04 д.д (1H, ≡CCH₂O, ²*J* 16.2, ⁴*J* 2.4 Гц), 4.42 д.д (1H, CH, *J* 5.8, 9.0 Гц), 7.27 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.4 Гц), 7.53 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.8, 2.4 Гц), 7.72 д.д (1H, C₆H₃, *J* 2.7, 0.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 133.1 (C⁴), 135.6 (C²), 134.9, 159.6. Найдено, %: C 37.42; H 2.44; Cl 19.88; I 35.62. C₁₁H₉Cl₂IO. Вычислено, %: C 37.22; H 2.56; Cl 19.97; I 35.75.

1,2-Дихлор-4-{2-иодо-1[(проп-2-ин-1-ил)окси]этил}бензол (9) получен из 3,4-дихлорстирола,

пропаргилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 60.9%, т.пл. 93–95°C (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3330, 3080, 3010, 2100, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.21 д.д (1H, CH_2I , J 10.3, 5.8 Гц), 3.43 д.д (1H, CH_2I , J 10.3, 5.8 Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.43 д.д (1H, CH , J 5.8, 9.0 Гц), 7.28 д.д (1H, C_6H_3 , J 8.3, 0.5 Гц), 7.53 д.д (1H, C_6H_3 , J 8.8, 2.6 Гц), 7.70 д (1H, C_6H_3 , J 2.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 131.1 (C^2), 132.6 (C^1), 134.9, 159.6. Найдено, %: С 37.31; Н 2.54; Cl 19.91; I 35.82. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{IO}$. Вычислено, %: С 37.22; Н 2.56; Cl 19.97; I 35.75.

2-{2-Бromo-1[(проп-2-ин-1-ил)окси]этил}-1,3-дихлорбензол (10) получен из 2,6-дихлорстирола, пропаргилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 64.4%, т.пл. 88–90°C (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310, 3080, 3010, 2108, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.44 д.д (1H, CH_2Br , J 10.3, 5.8 Гц), 3.51 д.д (1H, CH_2Br , J 10.3, 5.8 Гц), 3.84 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.02 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.43 д.д (1H, CH , J 5.8, 9.0 Гц), 7.29 д (1H, C_6H_3 , J 8.8 Гц), 7.54 д.д (1H, C_6H_3 , J 8.8, 2.7 Гц), 7.69 д.д (1H, C_6H_3 , J 8.8, 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 55.2, 69.7, 80.4, 114.1, 117.5, 127.8, 131.8, 133.1 (C^3), 135.6 (C^1), 134.9, 159.4. Найдено, %: С 42.93; Н 3.05; Br 25.64; Cl 23.22. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrCl}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 42.90; Н 2.95; Br 25.94; Cl 23.02.

1-{2-Бromo-1[(проп-2-ин-1-ил)окси]этил}-2,4-дихлорбензол (11) получен из 2,4-дихлорстирола, пропаргилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 69.5%, т.пл. 91–93°C (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 3080, 3010, 2100, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.52 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.41 д.д (1H, CH_2Br , J 10.3, 5.8 Гц), 3.51 д.д (1H, CH_2Br , J 10.3, 5.8 Гц), 3.82 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.04 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.43 д.д (1H, CH , J 5.8, 9.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 55.2, 69.9, 80.4, 114.2, 117.3, 127.7, 131.6, 133.1 (C^4), 135.6 (C^2), 134.9, 159.6. Найдено, %: С 42.84; Н

2.87; Br 25.91; Cl 23.02. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrCl}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 42.90; Н 2.95; Br 25.94; Cl 23.02.

1-{2-Бromo-1[(проп-2-ин-1-ил)окси]этил}-3,4-дихлорбензол (12) получен из 3,4-дихлорстирола, пропаргилового спирта, и *N*-бромсукцинимид. Выход 64.8%, т.пл. 89–91°C (из этанола). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 3080, 3010, 2110, 1640, 1630, 1515, 1360–1340, 1270, 850–840, 560. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.41 д.д (1H, CH_2Br , J 10.3, 5.8 Гц), 3.53 д.д (1H, CH_2Br , J 10.3, 5.8 Гц), 3.82 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.42 д.д (1H, CH , J 5.8, 9.0 Гц), 7.29 д.д (1H, C_6H_3 , J 8.3, 0.5 Гц), 7.54 д.д (1H, C_6H_3 , J 8.8, 2.6 Гц), 7.69 д.д (1H, C_6H_3 , J 2.6, 2.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 55.3, 69.9, 80.5, 114.0, 117.4, 127.8, 131.9, 131.1 (C^4), 132.6 (C^3), 134.9, 159.6. Найдено, %: С 42.88; Н 2.92; Br 25.86; Cl 23.11. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrCl}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 42.90; Н 2.95; Br 25.94; Cl 23.02.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Биоповреждения*. Ред. В.Д. Ильичева. М. Высшая школа, **1987**, 219.
2. Крейн С.Э., Бессмертный К.И., Работнова И.Л., Гречушкина Н.Н., Нетте И.Т. *Прикл. Биохим. Микробиол.* **1967**, 3, 647–652.
3. Караев С.Ф., Гараева Ш.В., Мамедов Ф.В. *Химия гетероатомных пропаргиловых соединений*. М.: Химия, **1993**, 145.
4. Балезин С.А., Воскресенский А.Г. *Ингибиторы коррозии металлов*. М.: МГПИ им. В.И. Ленина, **1969**, 295–298.
5. Талыбов Г.М., Караев С.Ф., Мехтиева В.З. *ЖОрХ.* **2001**, 37, 634. [Talybov G.M., Mekhtieva V.Z., Karaev S.F. *Russ. J. Org. Chem.* 2001, 37, 600.] doi 10.1023/A:1012462709589
6. Караев С.Ф., Акперова М.А., Талыбов Г.М. *Сборник тезисов. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. I*, Волгоград. **2011**, 232.
7. Акперова М.А., Талыбов Г.М., Караев С.Ф. *Изв. Вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **2011**, 54, 35–39.

Alkoxyhalogenation of Dichlorostirols in the Medium Unsaturated C₃-Alcohols

G. M. Talybov^{a, *}, A. R. Ezizbeyli^a, E. Q. Mammadbayly^a, and G. R. Gurbanov^{b, **}

^a *The Y.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes, National Academy of Sciences of Azerbaijan, 1025, Republic of Azerbaijan, Baku, pr. Khojaly 30*

**e-mail: ahmed_adna@rambler.ru*

^b *Azerbaijan State of Oil and Industrial University, 1010, Republic of Azerbaijan, Baku, pr. Azadlig 20*

***e-mail: ebikib@mail.ru*

Received June 7, 2019; revised December 3, 2019; accepted December 20, 2019

Alkoxyhalogenation of dihalogen-substituted styrenes in the environment of allyl and propargyl alcohols in the presence of clinoptilolite (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂ with the participation of *N*-bromosuccinimide or crystalline iodine results in β-halogen esters of unsaturated C₃-alcohols in high yields.

Keywords: alkoxyhalogenation, aromatic unsaturated ethers, β-halogen ethers