ных условиях в присутствии каталитического количества 18-краун-6 понижает выход продукта до 15—20%. Во всех случаях при реакции соли Ia с избытком 1,2-дихлорэтана, кроме эфира IIa, образуются небольшие количества бис-*n*-нитробензоата этиленгликоля IIIa (менее 10 вес. % от количества эфира IIa). Это соединение образуется и при длительном кипячении (20 ч) в толуоле соединения IIa с избытком соли Ia в присутствии каталитических количеств четвертичной аммониевой соли.

Соли Ib, в, г, реагируя с кипящим 1,2-дихлорэтаном в присутствии каталитических количеств ТЭБАХ и 18-краун-6, дают меньшие выходы соответствующих эфиров II, чем соль Ia.

Нами показано, что в присутствии ТЭБАХ соли I реагируют с кипящим дихлорметаном медленнее, чем с 1,2-дихлорэтаном, что можно объяснить меньшей подвижностью атомов хлора в молекуле дихлорэтана при нуклеофильном замещении. Реакция соли Ia с избытком дихлорметана в присутствии ТЭБАХ приводит к образованию хлорметилового эфира *n*-нитробензойной кислоты IVa и бис-*n*-нитробензоата метанала (Va) с молярным соотношением 3:5 по ПМР спектру.

Соли Ia и I г реагируют одновременно с избытком 1,2-дихлорэтана в присутствии диэтиламина при 100—120° с образованием соответствующих эфиров II, β-диэтиламиноэтиловых эфиров VIa, б, а также тетраэтилэтилендиамина и гидрохлорида диэтиламина. Эти реакции можно проводить и без специальных добавок четвертичной аммониевой соли или краун-эфира, т. к. тетраэтилэтилендиамин, по-видимому, является в данном случае межфазным катализатором*. В его присутствии или в присутствии триэтиламина соль Ia реагирует с 1,2-дихлорэтаном с образованием эфира IIa.

Реакция солей Ia и I г с β-диэтиламиноэтилхлоридом в полярных и неполярных органических растворителях при различных температурах и соотношениях реагентов приводит к образованию соответствующих эфиров VIa, б. Добавки каталитических количеств четвертичных аммониевых солей или краун-эфиров не оказывают существенного влияния на протекание реакции. В этом случае роль катализаторов выполняют диэтиламиноэтилхлорид и эфиры VIa, б.

Экспериментальная часть

ПМР спектры записаны на радиоспектрометре «Tesla BS-497» (рабочая частота 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС) в растворах CDCl₃. ИК спектры соединений IIб, IIIв и IVв записаны в CHCl₃, IIIa и IIIг—в КВг, остальные—в вазелиновом масле (прибор UR-20).

Соли получены реакцией соответствующих кислот с водным раствором гидроксида натрия, перекристаллизованы из слабощелочных водных растворов и высушены при 100—120°.

β-Хлорэтиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты (IIa). Перемешивают кипящую суспензию 9,08 г (0,04 моля) ТЭБАХ и 18,90 г (0,1 моля) порошкообразной соли Ia в 200 мл 1,2-дихлорэтана в тече-

* Известно, что третичные амины катализируют реакции в двухфазных системах [4].

ние 4,5 ч. Реакционную смесь отфильтровывают в горячем виде от твердого остатка, который на фильтре промывают 1,2-дихлорэтаном. Объединенные фильтраты промывают водой, сушат CaCl_2 и упаривают растворитель, получают 20,51 г (92%) эфира IIa с т. пл. 56—57° (из этанола) [5]. Эфиры IIб-г получены аналогично.

Взаимодействие соли Ia с CH_2Cl_2 . Перемешивают кипящую суспензию 20,00 г (0,11 моля) измельченной соли Ia и 15 г (0,066 моля) ТЭБАХ в 200 мл CH_2Cl_2 в течение 10,5 ч. Горячую смесь отфильтровывают от твердого остатка, который на фильтре промывают CH_2Cl_2 . Фильтрат промывают водой, сушат CaCl_2 и удаляют растворитель. Получают 3,01 г вязкой массы. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,24 с (CH_2), 8,18 с (C_6H_4) от соединения IVa и 5,90 с (CH_2), 8,20 с (C_6H_4), от соединения (Va); концентрации эфиров IVa и Va относятся как 3 : 5 (в молях). Спектр соответствует спектрам, описанным в литературе [6].

Минорные продукты III и V можно отделить от основных продуктов колоночной хроматографией (силикагель, хлороформ).

β -Диэтиламиноэтиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты (VIa). Из гидрохлорида β -диэтиламиноэтилхлорида обработкой водным карбонатом натрия, последующим экстрагированием эфиром получают раствор диэтиламиноэтилхлорида, который очищают пропусканием через слой силикагеля после упаривания эфира. Перемешивают 6,5 ч кипящую суспензию 10,5 г (0,055 моля) порошкообразной соли Ia, 7,5 г (0,58 моля) диэтиламиноэтилхлорида и 100 мл CHCl_3 . Осадок отфильтровывают, промывают CHCl_3 . Объединенные фильтраты промывают водой, сушат и упаривают растворитель. Получают 14,8 г (64%) маслообразного продукта VIa, т. пл. 18—20° (после охлаждения в холодильнике) [5]. Аналогично получен эфир VIб.

Таблица

Соединения IIa-г, IIIa, Vв и VIб

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	ПМР спектр, δ , м. д.			ИК спектр, ν , см^{-1}
			C_6H_4	CH_2Cl	$\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{O})$	$\text{C}=\text{O}$
IIa	92	56—57 [5]	8,14 с (4H)	3,90 т (2H)	4,72 т (2H)	1730
IIб	87	—*	7,26—7,85 м (5H)	3,80 т (2H)	4,56 т (2H)	1735
IIв	83	—*	7,20—8,00 м (5H)	3,62 т (2H)	4,38 т (2H)	1700
IIг	54	87	7,48 AB (4H)	3,80 т (2H)	4,57 т (2H)	1690
IIIa	84	141—142	8,19 с (8H)	—	4,66 с (4H)	1730
Vв	10	96 [6]	7,28—8,08 м (10H)	6,18 с (2H) [6]	—	—
VIб	64	61—63 [5]	7,88 AB (4H)	2,78 т (2H, CH_2N)	4,36 т (2H)	1723

* Продукты хроматографически чистые („Silufol UV-254“, хлороформ), жидкости, при перегонке под вакуумом разлагаются.

Строение соединений IIIa, в подтверждено встречным синтезом из хлорангидридов соответствующих кислот и этиленгликоля в толуоле при 30—40° в присутствии K_2CO_3 , катализатор—ТЭБАХ; эфира VIa—из эфира IIa и диэтиламина [5].

Выходы и характеристики продуктов приведены в таблице.

ԲՆԵՂՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
1,2-ԴԻՔԼՈՐԷԹԱՆԻ ԵՎ ԴԻՔԼՈՐՄԵԹԱՆԻ ՀԵՏ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ
ԳԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ն. Ն. ՍՈՒԽԱՆՈՎ Լ Վ. Ն. ՉԵՏՎԵՐԻԿՈՎ

Բենզոյական թթուների նատրիումական աղերը հեղուկ—պինդ ֆազ համակարգում շարժողային ամոնիումային աղերի, ամինների կամ 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ ռեակցիոն են 1,2-դիքլորէթանի հետ, առաջացնելով բենզոյական թթուների համապատասխան β-քլորէթիլէսթերներ և քիչ քանակությամբ էթիլենգլիկոլի քիս-բենզոատներ: Տրիէթիլբենզիլամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ այս աղերը փոխազդում են դիքլորմեթանի հետ հիմնականում մեթանալի քիս-բենզոատների առաջացմամբ:

AN INTERACTION OF SODIUM SALTS OF BENZOIC ACID
WITH 1,2-DICHLOROETHANE AND DICHLOROMETHANE
UNDER THE CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

N. N. SUKHANOV and V. N. CHETVERIKOV

Sodium salts of R-benzoic acids in the liquid-solid system in the presence of quaternary ammonium salts, tertiary amines, as well as 18-crown-6 interact with 1,2-dichloroethane, resulting the corresponding ethyl esters of benzoic acid and a minor amount of *bis*-R-benzoates of ethyleneglycol. In the presence of triethylbenzylammoniumchloride these salts interact with dichloromethane giving mainly *bis*-R-benzoates of methanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Dehmlow E. V., Dehmlow S. S. — Phase Transfer Catalysis. Florida—Basel, Verlag Chemie, 1980.
2. Яновская Л. А., Юфит С. С. — Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982.
3. Макоша М. — Уса. хим., 1977, т. 46, № с. 2174.
4. Бабян А. Т., Гекчян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 153.
5. Einhorn A., Uhlfelder E. — Lib. Ann., 1909, Bd. 371, s. 131.
6. Holmberg K., Hansen B. — Tetrah. Lett., 1979, № 27, p. 2303.