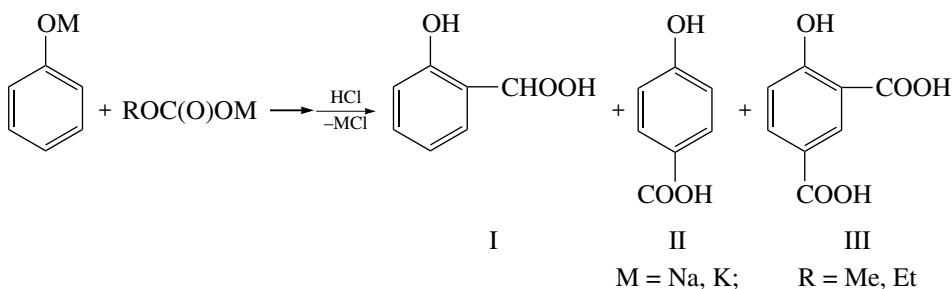


Позже появилось несколько работ японских исследователей по применению щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования гидроксираренов [23–26]. Было изучено влияние условий проведения реакции карбоксилирования

фенолятов Na и K с щелочными солями алкилугольных кислот ROC(O)OM (M = Na, K; R = Me, Et) в атмосфере азота или CO₂ на выходы салициловой, *n*-гидроксibenзойной и 4-гидроксиизофталевой (III) кислот [23]:



При нагревании эквимолярных количеств ROC(O)OK (R = Me, Et) с фенолятом калия в атмосфере азота (2 ч) повышение температуры от 140 до 220–260°C приводит к увеличению общего выхода гидроксирароматических кислот I–III до 70–80%. При этом количество салициловой кислоты при высоких температурах уменьшается, а основным продуктом реакции становится *n*-гидроксibenзойная кислота. Соотношение гидроксикислот I, II и III в смеси продуктов не зависит от природы ROC(O)OK (R = Me, Et), но их общий выход на 5–15% выше в случае MeOC(O)OK.

Увеличение времени нагревания при 220°C эквимолярной смеси PhOK и MeOC(O)OK в атмосфере азота повышает общий выход гидроксикислот; их максимальный выход (70–75%) достигается через 4–6 ч. В продуктах реакции уже через 1 ч содержание *n*-гидроксibenзойной кислоты составляет 80–90% от общего количества кислот. Повышение давления CO₂ от 0 до 10 атм не вызывает увеличения общего выхода гидроксикислот (81–84%), однако приводит к уменьшению содержания в смеси *n*-гидроксibenзойной кислоты и снижению содержания салициловой и 4-гидроксиизофталевой кислот.

При проведении реакции PhOK с ROC(O)OK (R = Me, Et) в атмосфере CO₂ (2 ч) увеличение температуры от 140 до 260°C приводит к повышению общего выхода гидроксibenзойных кислот на 10–12%; в случае EtOC(O)OK при 220°C смесь гидроксикислот образуется с выходом ~100%. Содержа-

ние *n*-гидроксibenзойной кислоты в смеси продуктов увеличивается, а содержание гидроксикислот I и III уменьшается.

В тех же условиях присутствие CO₂ вызывает увеличение общего выхода гидроксibenзойных кислот и в случае взаимодействия фенолята натрия с MeOC(O)ONa, однако он ниже, чем при использовании MeOC(O)OK. Выход *n*-гидроксibenзойной кислоты при этом остается практически неизменным, а выходы салициловой и 4-гидроксиизофталевой кислот возрастают.

Таким образом было показано, что при использовании фенолятов натрия и калия карбоксилирование щелочными солями алкилугольных кислот ROC(O)OM (M = Na, K; R = Me, Et) протекает с образованием продуктов моно-(салициловая кислота, *n*-гидроксibenзойная кислота) и дикарбоксилирования (4-гидроксиизофталевая кислота), причем соотношение продуктов зависит как от условий проведения процесса, так и от природы щелочных металлов.

В работе [24] изучено карбоксилирование фенолята калия калиевыми солями алкилугольных кислот в 20-ти различных растворителях в токе азоте. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что при взаимодействии эквимолярных количеств фенолята K и калийметилкарбоната образуются *n*-гидроксibenзойная кислота, салициловая кислота и 4-гидроксиизофталевая кислота. Общий выход гидроксикислот возрастает от 68% (без применения растворителя) до 81–85% в дихлорбензо-