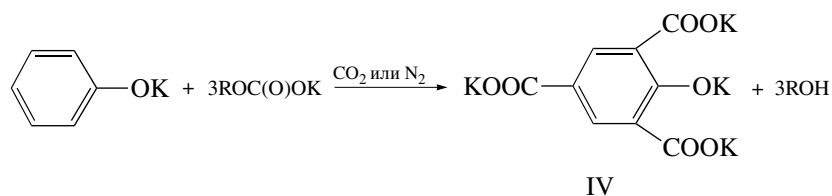


ле и светлом масле; применение же ДМФА резко снижает выход. Во всех случаях основной продукт – *n*-гидроксibenзойная кислота.

Проведение реакции в атмосфере CO_2 способствует увеличению выхода гидроксикислот: выходы в среде ДМФА (220°C , 1 ч, 1 атм) и PhNO_2 (220°C , 2 ч, 5 атм) составляют 34 и 76%, соответственно [24]. Повышение температуры $>200^\circ\text{C}$ способствует увеличению выхода гидроксикислот. Показано также, что с увеличением радикала в алкилугольных кислотах (от 1 до 8 атомов углерода) суммарный выход гидроксикислот и содержание *n*-гидроксibenзойной кислоты в продуктах реакции падают.

В работе [25] изучено влияние избыточного количества реагента (калиевые соли алкилугольных кислот) на реакцию карбоксилирования. Показано, что при взаимодействии фенолята калия с избытком калиевых солей алкилугольных кислот с хорошими выходами образуются фенолполикарбоновые кислоты. Изучено влияние соотношения $[\text{PhOK}] : [\text{ROC(O)OK}]$, температуры, природы газовой среды (CO_2 , N_2) и давления на выход продуктов реакции (табл. 2–4). Отличительная особенность реакции в условиях большого избытка калийалкилкарбонатов – значительные выходы 4-гидроксиизофталевой (III) и гидрокситримезиновой кислот (IV) в мягких условиях (кислота III образуется также и при взаимодействии эквимолярных количеств реагентов, но всегда в качестве минорного продукта). При реакции фенолята калия с калийпентилкарбонатом в соотношении 1 : 3



На выход продуктов карбоксилирования значительное влияние оказывает давление CO_2 . Как видно из табл. 3, при давлении CO_2 , равном 5 атм, реакция карбоксилирования фенолята калия с трехкратным избытком калийпентилкарбоната протекает со степенью карбоксилирования 284%. Гидрокситримезиновая кислота (IV) при этом является практически единственным продуктом реакции; природа алкильных групп в исходных калийалкилкарбонатах мало влияет на ее выход [25].

Природа же газовой среды оказывает заметное влияние на выход продуктов реакции карбоксилирования фенолята калия калийалкилкарбонатами. Из сравнения данных табл. 2 и 4 видно, что выход

(220°C , 2 ч) даже при атмосферном давлении образуется 4-гидроксиизофталева кислота с выходом 36%; в меньших количествах образуется также и 2-гидроксиизофталева кислота. (V).

Зависимость общего выхода фенолкарбоновых кислот от температуры реакции и молярного соотношения $[\text{ROC(O)OK}] : [\text{PhOK}]$ (так наз. карбонатного отношения) незначительна. Однако степень карбоксилирования увеличивается как с ростом температуры, так и с увеличением карбонатного отношения. При этом степень карбоксилирования определяется как количество карбоксильных групп, введенных в бензольное кольцо, причем эта величина при введении одной группы принимается за 100%. Согласно нижеприведенному уравнению реакции образования гидрокситримезиновой кислоты (IV), теоретические значения карбонатного отношения и степени карбоксилирования должны быть равны 3 и 300%, соответственно. Однако из табл. 2 видно, что максимально степень карбоксилирования составляет 198% (66% от теоретического значения) даже при карбонатном отношении 5 : 1 и температуре 240°C . Следовательно, можно сделать вывод, что степень карбоксилирования (количество карбоксильных групп, введенных в бензольное кольцо) определяется не только карбонатным отношением ($[\text{ROC(O)OK}] : [\text{PhOK}]$), но и другими факторами, напр. пространственными затруднениями при поликарбоксилировании и снижением электрофильности бензольного кольца при увеличении числа акцепторных карбоксильных групп.

продуктов карбоксилирования (особенно это касается гидрокситримезиновой кислоты) в атмосфере CO_2 выше, чем в атмосфере азота [25].

Авторы работы [25] предполагают возможность реализации девяти путей образования гидроксibenзойных кислот, из которых для 4-гидроксиизофталева кислоты наиболее вероятны пути (a)–(c)–(e), (a)–(f) и (b)–(e), а для гидрокситримезиновой кислоты – путь (i) (схема 1, где СА – салициловая кислота; ПОБ – *n*-гидроксibenзойная кислота; 2-ОИФ – 2-гидроксиизофталева кислота; 4-ОИФ – 4-гидроксиизофталева кислота; ОТ – гидрокситримезиновая кислота):