

Таблица 1. Влияние природы растворителей на выход продуктов карбоксилирования фенолята калия с калийметилкарбонатом [24]

Растворитель	Общий выход гидроксикислот, мас. %	Выходы гидроксикислот, мас. %		
		II	I	III
Светлое масло	85	98	2	0
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ Cl	83	94	2	4
<i>n</i> -Cl-C ₆ H ₄ Cl	81	96	0	4
(C ₆ H ₅) ₂ O	77	93	4	3
Керосин	73	99	0	1
(C ₆ H ₅) ₂	73	93	4	3
C ₆ H ₅ Cl	73	87	5	8
C ₆ H ₅ ОСН	71	85	4	11
Метилциклогексан	70	93	1	6
(C ₂ H ₅) ₂ O	70	89	5	6
(C ₂ H ₅) ₃ N	69	98	1	1
N-Метил-2-пирролидон	68	87	9	4
Без растворителя	68	84	11	5
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	65	75	5	20
ДМФА	6	65	27	8

Реакцию проводили в 40 г растворителя в присутствии 50 ммоль C₆H₅OK и 50 ммоль CH₃OCOOK при температуре 220°C в течение 2 ч в атмосфере N₂.

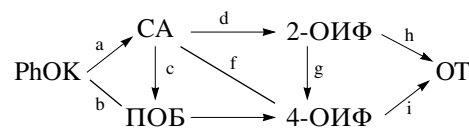


Схема 1.

Авторами работы [25] изучено также влияние природы щелочных металлов в исходных фенолятах (PhOM₁) и металлалкилкарбонатах (ROCOOM₂) на ход протекания данной реакции. Показано, что наилучший выход гидрокситримезиновой кислоты наблюдается тогда, когда M₁ и M₂ являются атомами калия. Как видно из табл. 5, в реакции карбоксилирования активность фенолята калия обычно выше, чем фенолята натрия. Группа COONa является более электроноакцепторной, чем группа COOK, и больше инактивирует фенильное кольцо, поэтому, степень карбоксилирования при использовании натрийпентилкарбоната меньше, чем в случае соответствующей калиевой соли (табл. 5).

В патенте [26] сообщается о синтезе 2,5-дигидроксibenзойной кислоты карбоксилированием гидрокхинона и его щелочных солей с ROC(O)OM (M – щелочной металл) в среде органических растворителей, включающих C₂–C₈-спирты и апротонные полярные соединения, в атмосфере диоксида углерода. В качестве побочного продукта образуется 2,5-дигидрокситерфталевая кислота.

Таблица 2. Карбоксилирование фенолята калия с калийалкилкарбонатами в атмосфере диоксида углерода при атмосферном давлении [25]

ROCOOK		T ^b , °C	Общий выход гидроксикислот, %	Степень карбоксилирования, %	Выходы отдельных гидроксикислот, мас. %				
R	соотношение ^{a)}				I	II	III	IV	V
C ₂ H ₅	2	240	96	151	6	45	28	10	7
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	1	240	80	104	11	45	24	0	0
C ₂ H ₅	2	240	82	135	8	34	27	13	0
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	3	180	98	130	50	18	28	2	0
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	3	200	86	146	18	22	30	14	2
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	3	220	86	160	14	15	36	17	4
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	3	240	85	174	5	19	33	28	0
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	5	240	85	198	12	10	13	50	0

a) ROCOOK/PhOK (моль/моль); б) продолжительность 2 ч.