

Таблица 5. Влияние природы щелочного металла на ход протекания карбоксилирования фенолятов щелочных металлов щелочными солями пентилугольной кислоты [25]

PhOM ₁ (<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OSOOM ₂)			T, °C	Общий выход гидроксикислот, %	Выход карбоксилирования, %	Выходы гидроксикислот, мас. %				
M ₁	M ₂	соотношение ^а				I	II	III	IV	V
K	K	2	220	82	178	9	17	12	40	4
Na	K	2	220	84	189	10	1	35	32	6
K	Na	2	220	76	140	24	4	20	16	12
Na	K	2	220	81	122	49	0	11	9	12
K	K	3	240	88	262	1	0	0	87	0
Na	K	3	240	75	219	3	0	0	72	0
K	Na	3	240	71	186	6	0	15	50	0
Na	Na	3	240	71	152	17	0	17	27	10

а) *n*-C₅H₁₁OSOOM₂/PhOM₁ (моль/моль), где M₁ и M₂ соответствуют K и Na соответственно; б) продолжительность 2 ч; начальное давление CO₂ (0.5 МПа).

роксибензойной кислоты с 2 до 1%, выход 4-гидроксиизофталевой кислоты с 2 до 1% и повышает выход салициловой кислоты с 25 до 48%.

При реакции в атмосфере азота взаимодействие 0.05 моля фенола с 0.1 моля натрийэтилкарбоната (220°C, 2 ч) увеличение давления газа от 1 до 10 атм приводит к возрастанию общего выхода гидроксикислот по сравнению с проведением реакции в атмосфере азота. При этом наблюдается увеличение выхода 4-гидроксиизофталевой кислоты, снижение выхода салициловой кислоты, а выход *n*-гидроксибензойной кислоты почти не меняется [23].

В работах [27–31] исследовано карбоксилирование фенола натрий- и калийалкилкарбонатами в ге-

терогенных условиях без применения растворителей. Показано, напр., что при проведении реакции фенола с натрийэтилкарбонатом в воздушной среде выход салициловой кислоты не превышает 23–26%, что, видимо, является следствием процессов окислительной конденсации. В тех же условиях, но в среде аргона или CO₂ выход салициловой кислоты удается повысить до 80–86% [30]:

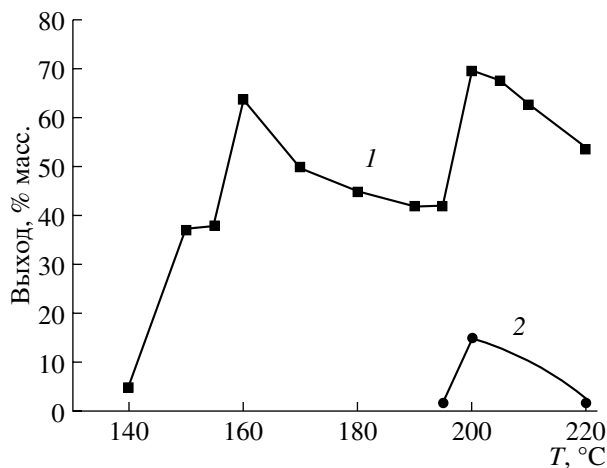
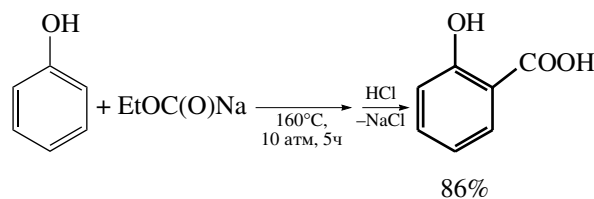


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов от температуры проведения процесса (натрийэтилкарбонат; скорость подъема температуры 35°C; время выдержки при конечной температуре 1 час; P_{CO₂} = 1.0 МПа): 1 – салициловая кислота; 2 – *n*-гидроксибензойная кислота.

На ход реакции карбоксилирования сильно влияет температура. При увеличении температуры с 140 до 160°C (P_{CO₂} = 10 атм; τ = 3–5 ч, [фенол] : [натрийэтилкарбонат] = 1 : 1.2) выход салициловой кислоты увеличивается с 3 до 65% (рис. 1). Однако, дальнейшее увеличение температуры снижает выход этого продукта (до 45% при 195°C). При этом установлено, что в интервале 140–195°C *n*-гидроксибензойная кислота образуется в виде примеси (обнаруживается бумажной хроматографией). При повышении температуры до 220°C в продуктах резко увеличивается ее содержание (до 17%) и одновременно повышается выход салициловой кислоты (70%); общий выход *o*- и *n*-гидроксибензойных кислот при температуре 200°C составляет 87% [30]. При дальнейшем повышении температуры наблюдается образование только салициловой кислоты, выход которой плавно снижается до 56% при 220°C. Такая двухпиковая зависимость многократно воспроизводится, но пока не находит объяснения.

При изучении реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде аргона (P_{Ar} =