

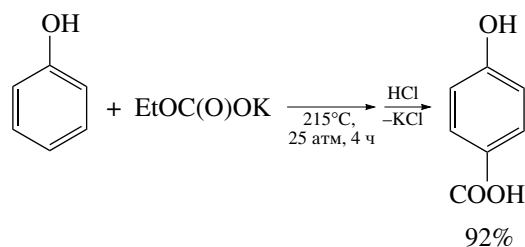
= 10 атм) было найдено, что скорость подъема температуры до 160°C (от 10 до 70°C/ч) влияет на выход салициловой кислоты; при этом наиболее оптимальная скорость подъема температуры реактора составляет 35–40°C/ч [30].

Заметное влияние на выход салициловой кислоты оказывает соотношение исходных реагентов – [фенол] : [EtOC(O)ONa]. Найдено, что оптимальным является соотношение 3 : 1, при котором выход продукта составляет 86% ($T = 160^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм; $\tau = 5$ ч) [31].

Давление газовой среды проведения процесса (CO_2 , аргон) в пределах 1.2–10 атм ($T = 160^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч) мало влияет на выход салициловой кислоты; дальнейшее увеличение до 15–20 атм резко снижает ее выход. Оптимальное давление CO_2 и Ar – 10 атм [30].

Проведено сравнение активности натрийметилкарбоната, натрийэтилкарбоната и натрийпропилкарбоната в реакции карбоксилирования фенола. Реакцию карбоксилирования фенола вышеуказанными натриевыми солями алкилугольных кислот проводилась в условиях *орто*-карбоксилирования ([фенол]: [EtOC(O)ONa] = 1 : 1,2; $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм; $T = 160^\circ\text{C}$; $\tau = 5$ ч). Выходы салициловой кислоты в случае натриевых солей метил- и этилугольных кислот практически одинаковы и составляют 63.8–65.7%, а в случае натрийпропилкарбоната выход резко падает до 13%.

В работе [30] исследовано также влияние условий проведения карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом на ход протекания реакции и выход продуктов. Давление газовой среды (CO_2) оказывает существенное влияние на выход *n*-гидроксibenзойной кислоты при проведении реакции в следующих условиях: $\tau = 7$ ч (6 ч подъема до 215°C + 1 ч выдержки при этой температуре); [фенол] : [калийэтилкарбонат] = 1 : 1.1. Оптимальное давление газовой среды 25 атм [30]:



В тех же условиях изучено влияние температуры (от 130 до 220°C) на ход протекания реакции карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом при давлении CO_2 25 атм (рис. 2). Карбоксилирование при температурах ниже 200°C протекает с образованием салициловой кислоты. Наибольший выход салициловой кислоты (78%) наблюдается при 180°C. При увеличении температуры до 195°C выход салициловой кислоты снижается до 45%; при

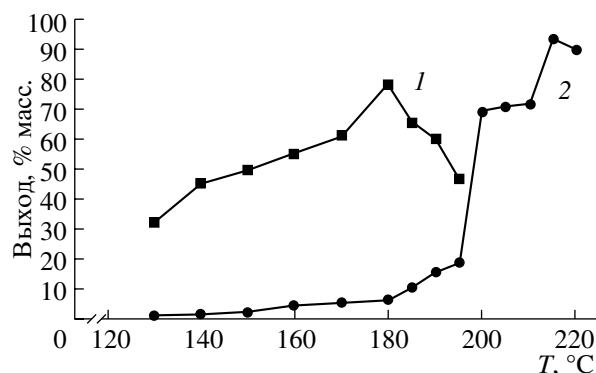


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов от температуры проведения процесса (калийэтилкарбонат; $P_{\text{CO}_2} = 2.5$ МПа; $\tau = 7$ ч); 1 – салициловая кислота; 2 – *n*-гидроксibenзойная кислота.

этом одновременно плавно увеличивается выход *n*-гидроксibenзойной кислоты до 20%. Последующее увеличение температуры приводит к образованию лишь *n*-гидроксibenзойной кислоты, максимальный выход которой (92%) наблюдается при температуре 215°C; дальнейший рост температуры снижает выход *n*-гидроксibenзойной кислоты, по-видимому, из-за возможной реакции декарбоксилирования.

Необходимо отметить, что температурная зависимость выхода продуктов реакции карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом отличается от таковой для реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом (см. рис. 1). Предполагается, что такое сильное различие не может быть обусловлено только лишь ранее описанной [22, 33] термической перегруппировкой первоначально образующейся щелочной соли салициловой кислоты в соль *n*-оксibenзойной кислоты при высокой температуре. По-видимому, здесь определенную роль играют как природа щелочного металла (натрий, калий) в исходных солях этилугольной кислоты, так и механизм протекания данной реакции.

Авторами работы [34] предположен следующий механизм протекания реакции карбоксилирования фенола натрий- и калийэтилкарбонатами. По-видимому, реакция идет через первоначальную ассоциацию металлалкилкарбонатов посредством кислотокарбонильной группы с фенольным гидроксильным. Затем активированная таким образом молекула металлалкилкарбоната электрофильно атакует *орто*-положение исходного фенола со стабилизацией переходного состояния с помощью образования шестичленного кольца: