

При температурах ниже 200°C имеет место карбоксилирование в *орто*-положение как в случае натрийалкилкарбоната, так и калийэтилкарбоната. При температурах выше 200°C в случае калийэтилкарбоната по неясным пока причинам стабилизация промежуточного шестичленного состояния, по-видимому, становится менее вероятной и карбоксилирование идет в менее пространственно экранированное пара-положение с образованием *n*-гидроксibenзойной кислоты.

Карбоксилирование нафтолов этилкарбонатом натрия

В работах [31, 32] изучено также карбоксилирование α - и β -нафтолов натрийэтилкарбонатом. Найдено, что карбоксилирование α -нафтола натрийэтилкарбонатом в зависимости от условий проведения реакции (природа газовой среды, температура) протекает региоселективно в положения 2 или 4. В воздушной среде ($P_{\text{воздух}} = 1.2\text{--}1.4$ атм) реакция протекает в положение 2 с образованием лишь 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Зависимость выхода продукта от температуры имеет экстремальный характер с максимальным выходом при 160°C. Наиболее оптимальная продолжительность реакции 5 ч (4 ч подъема температуры до 160°C и выдержка при этой температуре 1 ч). Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к резкому уменьшению выхода продукта. При опти-

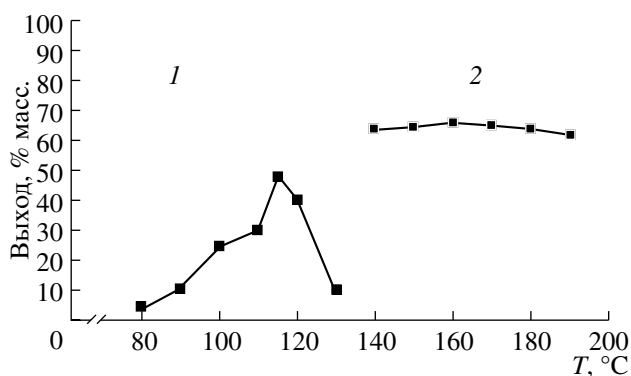


Рис. 3. Зависимость выхода продукта реакции карбоксилирования α -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода ($P_{\text{CO}_2} = 10$ МПа, $\tau = 5$ ч) от температуры проведения процесса. Область 1 – 1-гидрокси-2-нафтойная кислота; область 2 – 1-гидрокси-4-нафтойная кислота.

мальных условиях проведения процесса ($P_{\text{воздух}} = 1.2\text{--}1.4$ атм, $T = 160^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч) выход 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты составляет 74.5% (93.1% в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол).

При проведении реакции карбоксилирования α -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода ($P_{\text{CO}_2} = 100$ атм, $\tau = 5$ ч.) обнаружена интересная зависимость направления карбоксилирования от температуры (рис. 3). При температурах 80–130°C (область 1) наблюдается образование только 1-гидрокси-4-нафтойной кислоты, т.е. карбоксилирование протекает в положение 4; максимальный выход продукта 48.0% (94.3% в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол) имеет место при 115°C. При более высоких температурах – от 140 до 190°C (область 2) – карбоксилирование протекает в положение 2 с образованием лишь 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты; максимальный выход продукта 66.0% (93.4% в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол) наблюдается при 160°C [32].

В отличие от α -нафтола, карбоксилирование β -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода, аргона и в воздушной среде при 110–230°C идет в положение 3 с образованием 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты. Наиболее оптимальной газовой средой проведения реакции является диоксид углерода. В найденных оптимальных условиях проведения процесса ($P_{\text{CO}_2} = 100$ атм, $T = 190^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч) выход 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты составляет 38.3% (91.4% в расчете на вступивший в реакцию β -нафтол).

Для сравнительной оценки карбоксилирующей активности проведено карбоксилирование α -нафтола натрийметилкарбонатом и натрийпропилкарбонатом в оптимальных условиях синтеза 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты из α -нафтола и натрийэтилкарбоната [31]. Показано, что выходы 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты при карбоксилировании α -нафтола натрийметилкарбонатом и натрийпропилкарбонатом составили 73.3% и 2.0%, соответственно. Таким образом, как и в случае карбоксилирования фенола, размер алкильного радикала в исходных натриевых солях алкилугольных кислот влияет на карбоксилирующую активность последних. Натриевые соли метил- и этилугольных кислот обладают приблизительно одинаковой карбоксилирующей активностью, но дальнейшее увеличение размера радикала на одну метиленовую группу (натрийпропилкарбонат) резко снижает карбоксилирующую активность.