

$P_{CO_2} = 2.5 \text{ MPa}$, $T = 210^\circ\text{C}$, $\tau = 7 \text{ hours}$, at which the yield of p-hydroxybenzoic acid is 71.0%. It should be noted that all previously known methods for the synthesis of p-hydroxybenzoic acid are based on the reaction of carboxylation of potassium phenolate with carbon dioxide (Kolbe-Schmidt synthesis), in which a mixture of o- and p-isomers is always formed; in this case, as a rule, the main reaction product is o-hydroxybenzoic acid.

The possibility of using alkaline salts of alkyl carbonic acids as a carboxylating reagent in the carboxylation of hydroxyarenes became known after the appearance of I. Jones in 1958 about the carboxylation of sodium phenol and potassium ethyl carbonate [26]. After that, starting in 1969, a number of works by Japanese researchers [23–25] appeared on the use of alkaline salts of alkyl carbon acids for the carboxylation of phenol and its derivatives.

The observed temperature dependence of the yield of phenol carboxylation reaction products with potassium ethyl carbonate differs from that of phenol carboxylation reaction with sodium ethyl carbonate. We believe that such a strong difference can be caused not only by the previously described [27, 28] thermal rearrangement of the initially formed alkaline salt of salicylic acid to the salt of p-hydroxybenzoic acid at high temperature. Apparently, here a certain role is played by both the nature of the alkali metal (Na, K) in the initial salts of ethyl carbonic acid, and the mechanism of this reaction.

Conclusion. In summary, it has been shown that potassium ethyl carbonate can be used as a carboxylating agent in the carboxylation reaction of phenol. It has been found that the carboxylation of proceeds regioselectively with the formation of acid p-hydroxybenzoic acid. Optimum conditions for conducting this reaction have been found. The developed simple and convenient methods for the synthesis of p-hydroxybenzoic acids can be used for their industrial manufacturing. Carboxylation of hydroxyarenes (phenols and its derivatives) with alkali salts of alkyl carbon acids (metal alkyl carbonates) is a convenient method for the synthesis of hydroxy aromatic acids. Since the appearance of the first report in this field in 1957 (I. Jones) to date, there have been relatively few publications on the carboxylation of organic compounds with metal alkyl carbonates. The analysis of the known published data on the use of alkali salts of alkylcarboxylic acids for carboxylation of hydroxyarenes shows the undoubted promise of the method for the synthesis of hydroxyaromatic acids, which are widely used, by the carboxylation of hydroxyarenes with metal alkyl carbonates.

Ф.М. Канapieва, Н.Ж. Кудайбергенов, М. Турсынханқызы, А.А. Курмашев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

КАЛИЙ ЭТИЛКАРБОНАТЫМЕН ГИДРОКСИАРЕНДЕРДІ КАРБОКСИЛДЕУ

Аннотация. Көмірқышқыл газынан, спирттен және сілтілік металл гидроксидтерінен оңай синтезделген алкилкарбон қышқылының сілтілі тұзымен (калий этил карбонаты) фенол мен туындыларының карбоксилдену реакциясын жүргізу жағдайының әсері зерттелді. П-гидроксibenзой қышқылын және басқа да гидроксibenзой қышқылдарын (биологиялық белсенді қасиеті мен басқа да пайдалы қасиетінің кең спектріне ие қосылыс класы) өндірудің тиімді әдістері өзекті және маңызды болып саналады. Гидроксibenзой қышқылын синтездеудің жетілдірілген әдісі көптеген параметрлерді (қысым, температура, реакция уақыты, реактивті заттар компоненттерінің қатынасы) оңтайландыруға мүмкіндік береді, тезірек, жеңіл және арзан және өнім шығымын көбейтеді. Фенолды калий этил карбонатымен карбоксилдеу реакциясымен п-гидроксibenзой қышқылын синтездеудің жаңа қарапайым және ыңғайлы әдісі жасалды, ол мақсатты өнімді о-гидроксibenзой қышқылын қоспасыз алуға мүмкіндік береді. Мақсатқа жету үшін және алға қойған міндеттерді шешу үшін келесі тапсырмалар орындалды: гидроксiарен мен оның туындыларын металл алкилді карбонаттармен карбоксилдену реакциясының оңтайлы параметрлерін табу; түрлі қысымда, температурада, реакция ұзақтығында және реактивтердің түрлі арақатынасында гидроксiарендердің сілтілі алкилді қышқыл тұзымен карбоксилдену реакциясының параметрлерін зерттеу. Технологиялық үдерістің оңтайлы параметрлеріне қол жеткізгенде мақсатты өнім, гидроксiароматикалық қышқылдардың шығымы артады деп болжанды.

Алғаш рет фенолдың региоселективті п-карбоксилденуінің оңтайлы жағдайы анықталды (көмірқышқыл газының қысымы, температура және үдерістің ұзақтығы), бұл кезде п-гидроксibenзой қышқылының шығымы 71,0% құрайды, сонымен қатар фенолды туындылардың карбоксилдену мақсатты өнімдері шығымында хошиісті сақинадағы түрлі алмастырғыш әсері натрий және калий карбонаттары