

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 31 – 37

**SYNTHESIS OF 5-CHLORINE-2-HYDROXYBENZOIC ACID
 BY CARBOXYLATION OF p-CHLORINEPHENOL
 WITH SODIUMMETYLCARBONATE**

T. S. Duysebaeva, N. Zh. Kudaibergenov, Kh. A. Suerbaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
 E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Keywords: n-chlorinephenol, sodiummethylcarbonate, carboxylation, 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid.

Abstract. Products of carboxylation of chlorinesubstituted phenols (chlorinephenols) – chlorinesubstitutedphenolcarboxylic acid (chlorinephenolcarboxylic acids), have broad using as semiproducts for obtaining of herbicides, drugs and dyes. The most widespread industrial process for manufacturing of chlorinephenolcarboxylic acids is the Kolbe-Schmittcarboxylation of chlorinephenols with carbon dioxide. The serious drawback of this process is the need for preliminary preparation of dry alkali metal chlorinephenoxides, which is fraught with great technological difficulties: the removal of water by vacuum distillation and extreme hydroscopicity of dry alkali metal chlorinephenoxides. The aim of this work is to investigate the effectiveness of using of sodium salt of ethylcarboxylic acid (sodiummethylcarbonate) in p-chlorinephenol carboxylation. It was established that sodiummethylcarbonate can be used for the carboxylation of p-chlorinephenol. It was found the simple and convenient procedure for the synthesis of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid by regioselective carboxylation of p-chlorinephenol (86.1 yield). This procedure can be used for obtaining of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid in laboratory and industrial synthesis.

УДК 547.596+547.271

**СИНТЕЗ 5-ХЛОР-2- ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
 КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ п-ХЛОРФЕНОЛА
 НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ**

Т. С. Дүйсебаева, Н. Ж. Кудайбергенов, Х. А. Суербаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование, 5-хлор-2-гидроксибензойная кислота.

Аннотация. Продукты карбоксилирования хлорзамещенных фенолов (хлорфенолов) – хлорзамещенные фенолкарбоновые кислоты (хлорфенолкарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения гербицидов, фармацевтических препаратов и красителей. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов. В работе с целью разработки более усовершенствованного способа синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты изучена реакция карбоксилирования п-хлорфенола натриевой солью этилугольной кислоты (натрийэтилкарбонатом). Установлено, что натрийэтилкарбонат может быть применен для карбоксилирования п-хлорфенола. Найдено, что при изученных условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование

протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Определены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом, при которых выход целевого продукта (5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты) составляет 86,1%. Разработанный простой и удобный способ синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты может быть использован для его лабораторного и промышленного синтеза.

Введение. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является одной из наиболее важных проблем современной органической химии. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также большое природоохранное значение, так как является одним из путей снижения выбросов диоксида углерода, главного компонента парниковых газов, в атмосферу. Этим обусловлена высокая актуальность разработки эффективных способов получения полезных органических соединений на основе диоксида углерода [1-3].

Молекула диоксида углерода является достаточно инертной и подавляющее большинство реакций с участием диоксида углерода протекает лишь в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса и др.), в то же время многие его простейшие производные являются высокоактивными соединениями, обладающими рядом интересных химических свойств. В частности, представляет интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот, которые легко синтезируются из диоксида углерода и алкоголятов щелочных металлов [4-8].

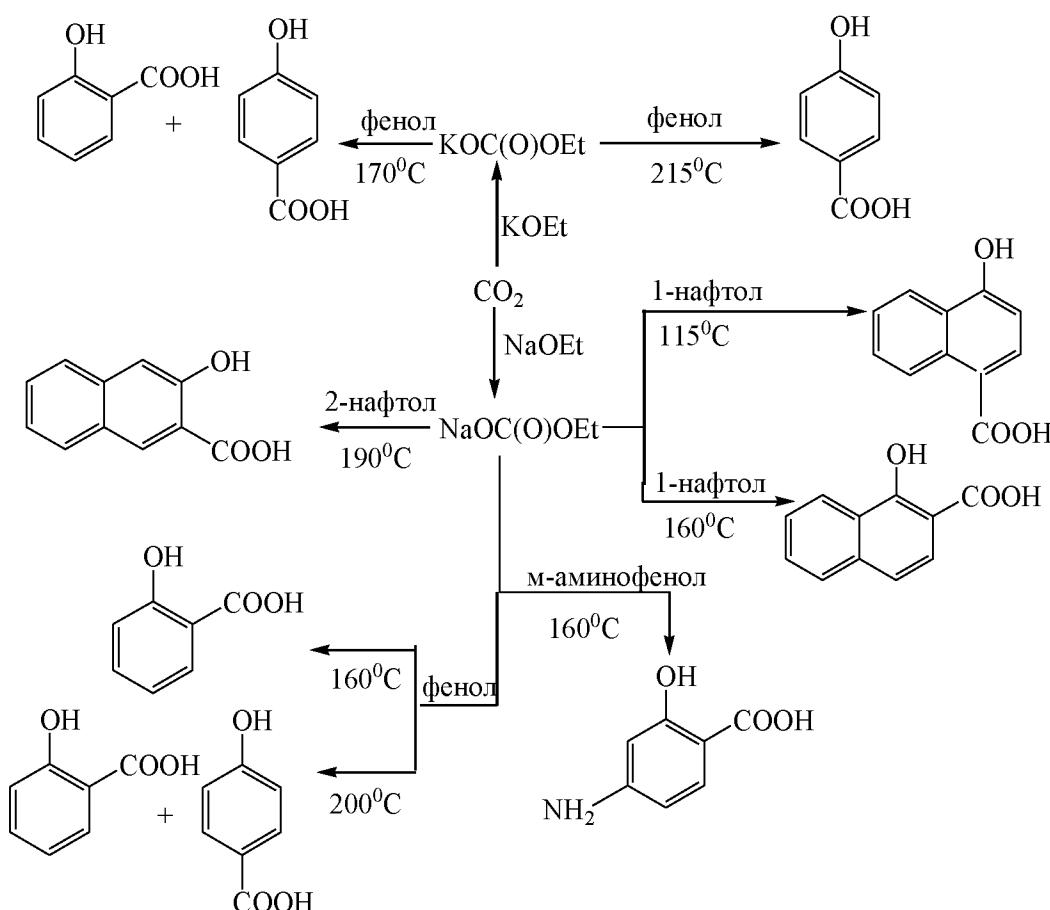
Щелочные соли алкилугольных кислот могут найти применение для синтеза гидроксикароматических кислот, которые находят широкое практическое применение. о-Гидроксибензойная кислота (салциловая кислота) и ее производные проявляют биологическую активность и используются в качестве фармацевтических препаратов (аспирин, салол, ПАСК и др.) [9, 10]. п-Гидроксибензойная кислота применяется для получения полимерных материалов и жидкокристаллических полизифиров, обладающих высокой термостойкостью [11]. 1-Гидрокси-2-нафтойная кислота применяется в производстве цветных фотоматериалов и ингибиторов коррозии [12]. Ариламиды 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты широко используются для получения азоидных красителей для холодного крашения волокон [13].

О возможности использования щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего реагента реакции карбоксилирования гидроксиаренов стало известно после появления в 1958 г. сообщения I. Jones [14]. При медленном нагревании до 175°C смеси фенола с суспензией натрийэтилкарбоната в этаноле с одновременной отгонкой растворителя (этанола) и части непреагировавшего фенола (при пониженном давлении) и обработкой полученной реакционной смеси водой с последующим подкислением соляной кислотой получена о-гидроксибензойная кислота с выходом ~50%. При применении калийэтилкарбоната получена смесь о-гидроксибензойной и п-гидроксибензойной кислот. После этого, начиная с 1969 г., появился ряд работ японских исследователей [15-18] о применении щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования гидроксиаренов. H.Ichiro с сотр. [15] изучали влияние условий проведения реакции карбоксилирования фенолятов натрия и калия с щелочными солями алкилугольных кислот $MOC(O)OR$ ($M=Na, K; R=Me, Et$) в атмосфере азота и диоксида углерода на выходы продуктов реакции: о-гидроксибензойной кислоты, п-гидроксибензойной кислоты и 4-гидроксизофталевой кислоты. T. Kitou I.Hirao [17] показано, что при карбоксилировании фенолята калия с избыточными количествами калиевых солей алкилугольных кислот с хорошими выходами образуются фенолполикарбоновые кислоты, особенно гидрокситримезиновая кислота.

Следует отметить, что во всех вышеупомянутых работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования с щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов, а реакция проводилась в среде различных растворителей. Нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов и их производных натрий- и калийалкилкарбонатами в гетерогенных условиях без применения растворителей [19-23]. Показано, что натрий- и калийалкилкарбонаты могут быть успешно использованы для карбоксилирования фенолов и нафтолов. При проведении реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в воздушной среде выход салициловой кислоты не превышает 23-26%. При проведении реакции в

тех же условиях, но в среде инертных газов (аргон, диоксид углерода) удается повысить выход салициловой кислоты до 80-86%. Сильное влияние на ход реакции оказывает температура. При увеличении температуры с 140 до 160⁰C ($P_{CO_2} = 1,0$ МПа; $\tau = 3-5$ часов; [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=1:1,2) выход салициловой кислоты увеличивается с 3 до 65%. Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта (до 45% при 195⁰C). При этом установлено, что в температурном интервале 140-195⁰C наблюдается образование салициловой кислоты с незначительной примесью п-гидроксибензойной кислоты (обнаруживается бумажной хроматографией). Интересно отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 200⁰C в продуктах резко увеличивается содержание п-гидроксибензойной кислоты (17%) и одновременно повышается выход салициловой кислоты (70%); общий выход о- и п-гидроксибензойных кислот составляет 87%. При дальнейшем повышении температуры наблюдается вновь образование лишь о-гидроксибензойной кислоты, выход которой плавно снижается до 56% при 220⁰C [19].

Определены оптимальные условия региоселективногокарбоксилирование фенола, нафтолов и ряда их производных с натрий- и калийэтилкарбонатами. На схеме приведены некоторые из изученных нами реакции карбоксилирования нафтолов, фенола и его производных [19-23].



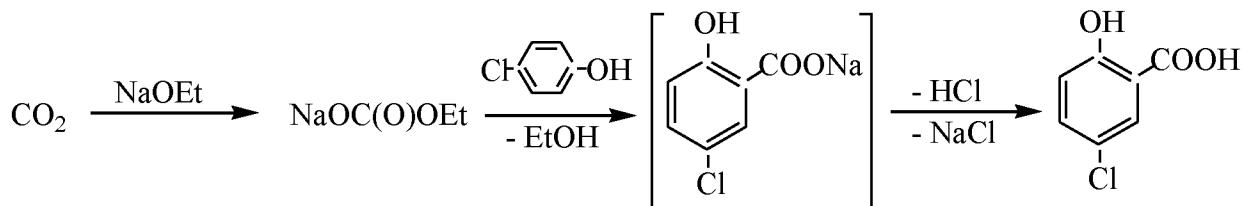
Продукты карбоксилирования хлорфенолов – хлорфенолкарбоновые кислоты, находят широкое применение в качестве ценных полупродуктов для получения гербицидов, лекарственных препаратов и красителей [24, 25]. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов. В настоящей работе с целью разработки более усовершенствованного способа синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты изучена реакция карбоксилирования п-хлорфенола натриевой солью этилугольной кислоты.

Эксперимент. В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, и п-хлорфенол фирмы SIGMA-ALDRICH. Опыты проводились без применения растворителей в среде газообразного диоксида углерода. Индивидуальность синтезированного продукта (5-хлор-2-гидроксибензойная кислота) определяли по физико-химической константе (т. плавл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистым реактивным образцом 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400–4000 cm^{-1} . ЯМР ^1H -спектры сняты на приборе «Bruker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

5-хлор-2-гидроксибензойная кислота. В стеклянный реактор, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 2,8 г (0,025 моль) п-хлорфенола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната (соотношения реагентов [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат]=2:1), автоклав герметизируют, дважды пропускают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 10 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 190 °C (скорость подъема температуры 42,5 °C /час) и выдерживают при этой температуре и давлении диоксида углерода 10 атм. в течение 2 часа. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего п-хлорфенола. Продукт реакции (5-хлор-2-гидроксибензойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 1,49 г (86,1 %) 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. $T_{\text{пл}}=172\text{--}173\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Впервые подробно исследована реакция карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом. Установлено, что натриевая соль этилугольной кислоты может быть применена для карбоксилирования п-хлорфенола. Изучено влияние на ход протекания процесса и выход продукта различных условий проведения процесса.



Найдено, что при изученных нами условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Результаты изучения влияния условий проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом на выход продукта приведены на рис. 1-4. Наиболее оптимальным соотношением исходных реагентов является [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1 (рисунок 1). Зависимость выхода продукта (5-хлор-2-гидроксибензойная кислота) от температуры проведения реакции приведена на рисунке 2 ([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, $P_{\text{CO}_2}=10$ атм, $\tau=6$ ч). При поднятии температуры с 160 до 190 °C выход продукта поднимается с 67,0 до 86,1 %, дальнейшее поднятие температуры мало отражается на выходе целевого продукта. Наиболее оптимальными значениями давления и продолжительности реакции являются 10 атм и 6 часов, соответственно (рисунки 3 и 4). В найденных нами оптимальных условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом выход 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты составляет 86,1 %.

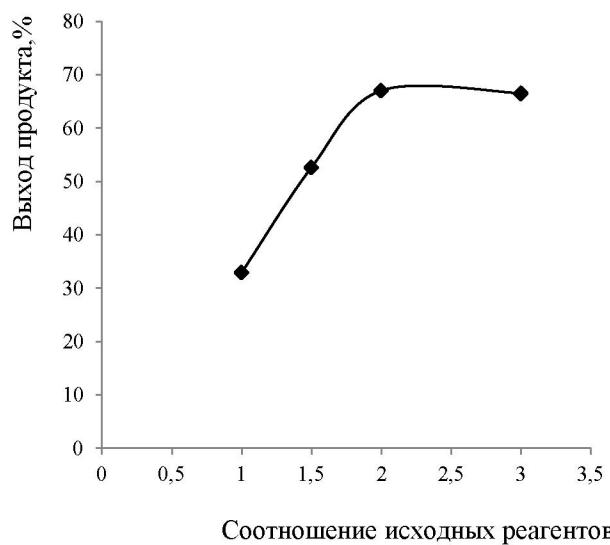


Рисунок 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход продукта ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм, $\tau = 6$ ч)

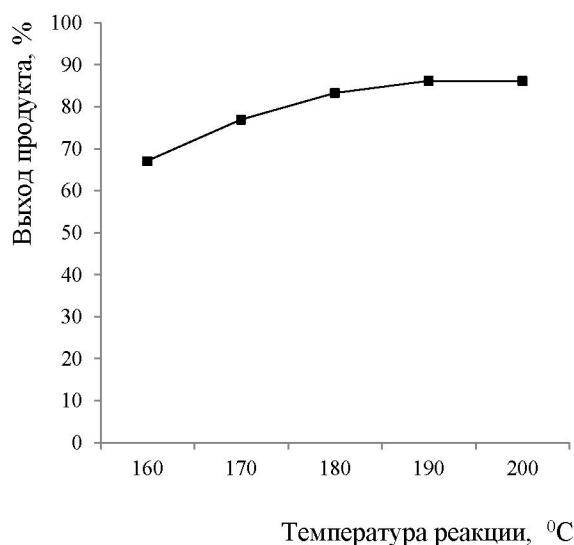


Рисунок 2 – Влияние температуры на выход продукта
([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1,
 $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм, $\tau = 6$ ч)

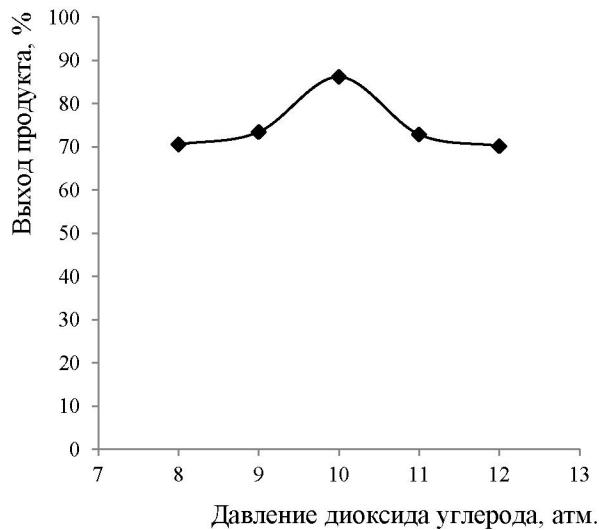


Рисунок 3 – Влияние давления CO_2 на выход продукта
([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1,
 $T = 190^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6$ ч)

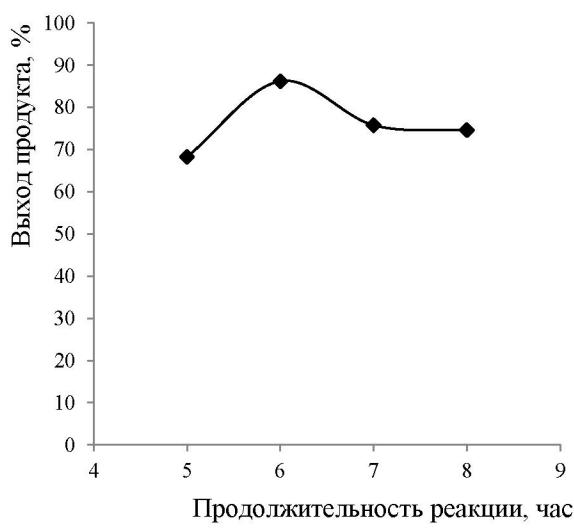


Рисунок 4 – Влияние продолжительности реакции на выход продукта ([п-хлорфенол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, $T = 190^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм.)

Индивидуальность продукта реакции (5-хлор-2-гидроксибензойная кислота) определяли по физико-химической константе (т. плавл.), смешанной пробой (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистым реактивным образцом 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектре синтезированного соединения имеется интенсивная полоса поглощения при 1670 cm^{-1} (карбонил карбоксильной группы) и широкая размытая полоса при $2300\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ (полоса поглощения гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи). В ПМР-спектре соединения протоны ароматического кольца в положениях 3 и 6 проявляются в виде дублетов при 7,78 ppm (8,5 Гц) и 7,05 ppm (J = 1,9 Гц), соответственно. Протон в положении 4 проявляется в виде дублет дублета при 6,97 ppm (J = 8,5; 2,0 Гц). Протоны карбоксильной и карбонильной группы из-за сильной водородной связи проявляются в виде размытого сигнала при 10,6 ppm.

Заключение. Показана возможность применения натрийэтилкарбоната в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования п-хлорфенола. Установлено, что карбоксилирование п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом протекает региоселективно с образованием 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Найдены оптимальные условия проведения изученной реакции. Разработанный простой и удобный способ синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты может быть использован для его лабораторного и промышленного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Carbon dioxide as Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. - 1987. - 429 p.
- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD. - 1982. - 279 p.
- [3] Suerbaev Kh. A. Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis // Eurasian Chemico-Thechnological Journal. - 2010. - Vol.12 (2). - P. 105-115.
- [4] Курев В.И. Об алкилуглевистых солях (алкилкарбонаты металлов). I.// Ж.общ.химии. - 1951. - Т. 21, вып. 3. - С.490-493.
- [5] Курев В.И. Об алкилуглевистых солях. II.// Ж.общ.химии. - 1959. - Т.29, вып.4. - С.1245-1249.
- [6] Канапиева Ф.М., Сейлханов Т.М., Суербаев Х.А. Способ получения этилатов щелочных металлов взаимодействием этанола с едкими щелочами // Вестник КазНУ. Серия хим. - 2006. - №2. - С.10-13.
- [7] Пред. патент Республики Казахстан 18068. Способ получения этилата натрия / Канапиева Ф.М., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. // Промышленная собственность. Офиц. бюлл. - 2006. - №12. - С.114.
- [8] Пред. патент Республики Казахстан №19823. Способ получения этилата калия / Канапиева Ф.М., Сейлханов Т.М. // Промышленная собственность. Офиц. бюлл. - 2008. - №8. - С.149.
- [9] Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. Т.1. М.: Медицина. - 1979. С.277-287.
- [10] Машковский М.Д. Лекарственные средства. 10-изд. М.: Медицина. - 1987. - Т.1. - С.187-194; - Т. 2. - С.320-322.
- [11] Патент № 373619 (Европ.) // ИСМ.1991. Вып. 41. №7. С.18.
- [12] Патент США №6252104 (2001)
- [13] Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. Пер. с англ. М.: Гос. научно-технич. изд-во химич. лит-ры. - 1963. - 655 с.
- [14] Jones I.J. Sodium methyl carbonate as carboxylating agent // Chem.andInd. - 1958. - P.1245-1249.
- [15] Хирао Итиро, Конго Таканори, Кито Такэтоси. Карбоксилирование производных фенола. XI. Карбоксилирование производных фенола и его щелочных солей солями алкилкарбонатов // Kogyo Kagakuzasshi. - 1969. - 72. - №3. - Р.692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
- [16] Кито Такэтоси, КоноТаканори, АгоХидэо, ХираоИтиро, ЯмамотоСинътиро. Карбоксилирование производных фенола. XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилугольной кислоты в растворителях // Kogyo Kagakuzasshi. - 1970. - 73. - №4. - С. 742-745. РЖХим. 1970.24. Ж262.
- [17] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. Carboxylation of phenol Derivatives.XX. Syntheses of Phenolpolicarboxylic Acids by the Cardoxylation of Alkali Phenoxid in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull.Chem.Soc.Japan. - 1971. - Vol.44. - №11. - P.3123-3126.
- [18] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (с 07 с 65/02). Chem.Abstr. 1987.88.374383s.
- [19] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование фенола щелочными солями этилугольной кислоты // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45(1). - С. 46-49.
- [20] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилугольной кислоты // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45(5). - С. 364-366.
- [21] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Канапиева Ф.М., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование органических соединений металлатами (Обзор) // Нефтехимия. - 2009. - Т.49(4). - Р. 283-291.
- [22] Суербаев Х.А., Сейтенова Г.Ж. Канапиева Ф.М. Противотуберкулезное лекарственное средство ПАСК (п-аминосалициловая кислота) // Вестн. КазНУ. Серия хим. - 2011. - №1. - С.71-75.
- [23] Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А. Карбоксилирование гидроксиаренов солями щелочных металлов этилугольной кислоты // Химич. технология. 2011. -№10. - С.598-602.
- [24] Шакиров Л.Г., Биккулов А.З., Смолянец Е.Ф. Карбоксилирование 2,4-дихлорфенола до 3,5-дихлор-2-оксибензоата натрия // Ж. прикл. химии. - 1981. - №5. - С.1132-1135.
- [25] Шакиров Л.Г. Смолянец Е.Ф., Биккулов А.З., Лапука Л.Ф. Синтез 3-хлор-2-гидроксибензойной кислоты карбоксилированием торфенола // Ж. прикл. химии. - 1984. - №4. - С. 898-901.

REFERENCES

- [1] Carbon dioxide asa Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987, 429 p.(in Eng.).
- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD, 1982, 279 p.(in Eng.).
- [3] Suerbaev Kh. A. Eurasian Chemico-Thechnological Journal. 2010, 12,2, 105-115(in Eng.).

- [4] Kurov V.I. *Zh.obsch.himii.* **1951**, 21.(3), 490-493(in Russ.).
 [5] Kurov V.I. *Zh.obsch.himii.* **1959**, 29(4), 1245-1249(in Russ.).
 [6] Kanapieva F.M., Seilhanov T.M., SuerbaevKh.A. *VestnikKazNU. Seria him.* **2006**,2, 10-13 (in Russ.).
 [7] Pred. patent Republicof Kazakhstan№18068 (in Russ.).
 [8] Pred. patent Republic of Kazakhstan №19823 (in Russ.).
 [9] Melent'eva G.A. Farmatsevticheskajakhimija. T.1. M.: *Meditrina.* **1979**, 277-287(in Russ.).
 [10] Mashkovskij M.D. Drugs. 10-izd. M.: *Meditrina.* **1987**, 1, 187-194; 2, 320-322 (in Russ.).
 [11] Patent № 373619 (in Eng.).
 [12] Patent USA №6252104 (in Eng.).
 [13] Donaldson N. Chemistry and Technology of the compounds naphthalene series. Trans. fromEng. M.: *Gos. nauchno-tehnich. izd-vohimich. lit-ry,* **1963**, 655 (in Russ.).
 [14] Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent *Chem.and Ind.* **1958**, 1245-1249 (in Eng.).
 [15] Hiraoliro, KongoTakanori, KitoTak'etosi. *Kogyo Kagaku zasshi.* **1969**,72(3), 692-695 (in Jap.).
 [16] KitoTak'etosi, KonoTakanori, Ago Hid'eo, Hiraoliro, JamamotoSin'tiro. *Kogyo Kagakuzasshi.* **1970**, 73(4.), 742-745 (in Jap.).
 [17] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. *Bull.Chem.Soc.Japan.* **1971**,44,11,3123-3126(in Eng.)
 [18] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. *Japan. Kokai* 7795,627 (c 07 c 65/02)Chem.Abstr. **1987**, 88, 374-383. (in Jap.).
 [19] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia.* **2005**,45(1), 46-49(in Russ.).
 [20] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia.* **2005**,45(5), 364-366(in Russ.).
 [21] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. *Nephtekhimia.* **2009**, 49(4), 283-291 (in Russ.).
 [22] Suerbaev H.A., SeitenovaG.Zh. Kanapieva F.M. *Vestn. KazNU. Seriakhim.* **2011**,1, 71-75(in Russ.).
 [23] Shalmagambetov K.M., Suerbaev H.A. *Khimich. technologiya.* **2011**,10, 598-602(in Russ.).
 [24] Shakirov L.G., Bikkulov A.Z., Smoljanets E.F. *Zh. prikl. khimi.* **1981**,5, 1132-1135 (in Russ.).
 [25] Shakirov L.G. Smoljanets E.F., Bikkulov A.Z., Lapuka L.F. *Zh. prikl. khimi.* **1984**,4, 898-901 (in Russ.).

п-ХЛОРФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ АРҚЫЛЫ 5-ХЛОР-2- ГИДРОКСИБЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫНСИНТЕЗДЕУ

Т. С. Дүйсебаева, Н. Ж. Құдайбергенов, Х. А. Суербаев

Әл-Фараби атындағы Қазак ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу, 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы.

Аннотация. Фенолдың хлор туындыларын карбоксилдеу өнімдері – фенол карбон қышқылдарының хлор туындылары – гербицидтер, фармацевтикалық препараттар және бояғыш заттар ауда жартылай өнімдер ретінде кеңінен қолданылады. Хлорфенолкарбон қышқылдарын алудың негізі өндірістік әдісі (Кольбе-Шмидт реакциясы) қысым қатысында сілтілік металдардың хлорфеноляттарын көміртек диоксидімен карбоксилдеу болып табылады. Бұл әдіс бірнеше кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан ете қыын (суды вакуумда айдау) және ете гигроскопиялық қасиетке ие сілтілік металдардың хлорфеноляттарын алдын ала синтездееп алу. Бұл жұмыста, 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын синтездеу әдісін оңтайландыру мақсатында п-хлорфенолды этилкөмірқышқылының натрий тұзымен (натрийэтилкарбонат) карбоксилдеу реакциясы зерттелген. п-Хлорфенолды карбоксилдеуде натрийэтилкарбонатты қолдануға болатындығы анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын зерттелген жағдайларда жүргізу кезінде, карбоксилдеу, гидроксил тобына қарағанда о-орынбасу жағдайында тек 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын түзе жүретіндігі анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оптимальды жағдайлары анықталған. Мақсатты өнім (5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы) шығымы 86,1%. Жасалған 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын синтездеудің оңай және оңтайлы әдісі оны лабораториялық және өндірістік синтезі кезінде қолдануға болады.

Поступила 29.07.2015г.