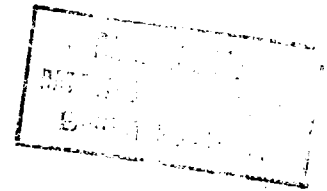




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГИИТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- 1
- (21) 4381036/23-04  
(22) 16.02.88  
(46) 30.03.90. Бюл. № 12  
(71) Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского АН СССР  
(72) Г.И. Никишин, М.Н. Элинсон  
и С.К. Федукович  
(53) 547.463.9'.26 (088.8)  
(56) Авторское свидетельство СССР  
№ 1193973, кл. C 25 B 3/10, 1984.

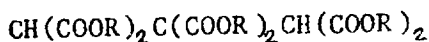
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСААЛКИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ ПРОПАН-1,1,2,2,3,3-ГЕКСАКАР-  
БОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Изобретение относится к эфирам  
карбоновых кислот, в частности к  
получению гексаалкиловых эфиров про-  
пан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой кис-  
лоты формулы  $\text{CH}(\text{COOR})_2\text{C}(\text{COOR})_2\text{CH}(\text{COOR})_2$ ,  
где R -  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ , которые могут

2

применяться в качестве пластификато-  
ров, отвердителей эпоксидных смол.  
Цель изобретения - повышение выхода  
целевого продукта по веществу и по  
току. Получение ведут путем электро-  
лиза диалкиловых эфиров малоновой  
кислоты в бездиафрагменном электро-  
лизере на аноде и катоде в среде  
ацетонитрила в присутствии иодиесто-  
го лития при 50-80°C. Электролиз про-  
водят до пропускания электричества  
в количестве 1,4-1,5 F/моль исходно-  
го диалкилового эфира малоновой кис-  
лоты. Способ позволяет получать це-  
левой продукт с высоким выходом по  
веществу 87-95% и по току 78-83%. По-  
вышение выхода целевого продукта по  
току позволяет снизить расход элект-  
ричества и снизить себестоимость це-  
левого продукта. 1 табл.

Изобретение относится к электро-  
химическим процессам в органической  
химии, а именно к способу получения  
гексаалкиловых эфиров пропан-1,1,2,-  
2,3,3-гексакарбоновой кислоты общей  
формулы



где R -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  
которые могут применяться в качест-  
ве пластификаторов, отвердителей  
эпоксидных смол, а также в произ-  
водстве полимерных материалов, лаков,  
клеев и моющих композиций.

Цель изобретения - повышение вы-  
хода целевого продукта и производи-  
тельности процесса.

Согласно предлагаемому способу про-  
водят электролиз диалкилового эфира ма-  
лоновой кислоты в бездиафрагменном  
электролизере на аноде и катоде в  
среде органического растворителя -  
ацетонитрила, а в качестве электро-  
лита используют иодистый литий при  
50-80°C и пропускают электричество в  
количестве 1,4-1,5 F/моль исходного  
диалкилового эфира малоновой кислоты.

В качестве анодных и катодных ма-  
териалов могут быть использованы вы-

1553529 A1

сокостойкие материалы, такие как платина, железо, графит, свинец.

**Пример 1.** В бездифрагменный электролизер, снабженный железным катодом, платиновым анодом и магнитной мешалкой, помещают 2,1 г (16 ммоль) диметилового эфира малоновой кислоты, 20 мл ацетонитрила (MeCN), 1 г иодистого лития и пропускают 1,5 F электричества на 1 моль исходного малонового эфира при плотности тока 220 мА/см<sup>2</sup> и температуре смеси 50°C. Затем реакционную смесь упаривают, экстрагируют остаток хлороформом. Экстракт промывают водным раствором тиосульфата натрия, высушивают над сульфатом магния, упаривают. Остаток перекристаллизовывают из метилового спирта (MeOH) и выделяют 2 г гексаметилового эфира пропан-1,1-2,2,3,3-гексакарбоновой кислоты с т.пл. 136-137°C.

Выход по веществу 95%, выход по току 88%.

**Примеры 2-16.** Проводят аналогично примеру 1.

**Примеры 17-23.** Проводят аналогично примеру 1, используя в качестве исходного сырья диэтиловый эфир малоновой кислоты. Полученный гексаэтиловый эфир пропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой кислоты выделяют перегонкой в вакууме. Т.кип. 186-190°C/10,4 мм. Т.пл. = 40-42°C.

Условия опытов и выход целевого продукта приведены в таблице.

**Пример 24** (сравнительный).

Проводят аналогично примеру 1.

Предлагаемый способ позволяет получать целевой продукт с высоким выходом по веществу 87-95% и по току 78-83%. Резкое повышение выхода целевого продукта по току (50% в прототипе) позволяет значительно снизить расход электричества, и, следовательно, существенно снизить себестоимость целевого продукта.

**Формула изобретения**

Способ получения гексаалкиловых эфиров пропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой кислоты общей формулы



где R - CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

путем электролиза диалкиловых эфиров малоновой кислоты в бездифрагментном электролизере на аноде и катоде в среде органического растворителя в присутствии соли щелочного металла и галоидводородной кислоты в качестве электролита при температуре 50-80°C, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта по веществу и по току, в качестве соли щелочного металла и галоидводородной кислоты используют иодистый литий, в качестве органического растворителя - ацетонитрил, а электролиз проводят до пропускания электричества в количестве 1,4-1,5 F/моль исходного диалкилового эфира малоновой кислоты.

| Пример | Ради-кал R | Катод | Анод | Температура, °C | Электродолит | Растворитель | Количество электричества, F/моль | Выход гексаалкиловых эфиров, % |         |
|--------|------------|-------|------|-----------------|--------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|---------|
|        |            |       |      |                 |              |              |                                  | по веществу                    | по току |

| Гексаметиловый эфир |                 |    |    |    |     |      |     |    |    |
|---------------------|-----------------|----|----|----|-----|------|-----|----|----|
| 1                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 50 | LiI | MeCN | 1,5 | 95 | 83 |
| 2                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 20 | LiI | MeCN | 1,5 | 65 | 58 |
| 3                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 30 | LiI | MeCN | 1,5 | 72 | 64 |
| 4                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 40 | LiI | MeCN | 1,5 | 77 | 67 |
| 5                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 60 | LiI | MeCN | 1,5 | 92 | 88 |
| 6                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 70 | LiI | MeCN | 1,5 | 90 | 78 |
| 7                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 80 | LiI | MeCN | 1,5 | 88 | 77 |
| 8                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 50 | LiI | MeCN | 1,3 | 71 | 63 |
| 9                   | CH <sub>3</sub> | Fe | Pt | 50 | LiI | MeCN | 1,4 | 87 | 82 |
| 10                  | CH <sub>3</sub> | Fe | C  | 50 | LiI | MeCN | 1,4 | 87 | 82 |

Продолжение таблицы

| При-<br>мер | Ради-<br>кал<br>R             | Катод | Анод | Темпе-<br>ратура,<br>°C | Элект-<br>ролит | Раствори-<br>тель | Коли-<br>чест-<br>во<br>элект-<br>ричест-<br>ва,<br>F/моль | Выход гексаалки-<br>ловых эфиров, % |              |
|-------------|-------------------------------|-------|------|-------------------------|-----------------|-------------------|--|-------------------------------------|--------------|
|             |                               |       |      |                         |                 |                   |  | по веще-<br>ству                    | по то-<br>ку |
| 11          | CH <sub>3</sub>               | Fe    | Pt   | 80                      | Li I            | MeCN              | 1,4  | 87                                  | 82           |
| 12          | CH <sub>3</sub>               | Pb    | Pt   | 50                      | Li I            | MeCN              | 1,5  | 91                                  | 78           |
| 13          | CH <sub>3</sub>               | C     | C    | 70                      | Li I            | MeCN              | 1,5  | 90                                  | 78           |
| 14          | CH <sub>3</sub>               | Fe    | Pt   | 50                      | LiBr            | MeCN              | 1,5  | 66                                  | 59           |
| 15          | CH <sub>3</sub>               | Fe    | Pt   | 50                      | NaI             | MeCN              | 1,5  | 15                                  | 13           |
| 16          | CH <sub>3</sub>               | Fe    | Pt   | 50                      | Li I            | MeOH              | 1,5  | 23                                  | 21           |
| 17          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | Pt   | 50                      | Li I            | MeCN              | 1,3  | 67                                  | 66           |
| 18          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | Pt   | 50                      | Li I            | MeCN              | 1,4  | 86                                  | 76           |
| 19          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | Pt   | 80                      | Li I            | MeCN              | 1,4  | 88                                  | 83           |
| 20          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | Pt   | 50                      | Li I            | MeCN              | 1,5  | 92                                  | 80           |
| 21          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | Pt   | 60                      | Li I            | MeCN              | 1,5  | 89                                  | 78           |
| 22          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | C    | 70                      | Li I            | MeCN              | 1,5  | 90                                  | 78           |
| 23          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Fe    | C    | 80                      | Li I            | MeCN              | 1,5  | 87                                  | 77           |
| 24          | CH <sub>3</sub>               | Fe    | Pt   | 50                      | LiBr            | MeOH              | 2,1-2,4  | 85                                  | 50           |

(срав-  
ните-  
льный)

П р и м е ч а н и е. При пропускании более 1,5 F электричества на 1 моль исходного диалкилового эфира происходит разложение ацетонитрила и снижается выход целевого продукта по току.

Редактор Т. Лазоренко

Составитель Е. Уткина

Техред А.Кравчук

Корректор В. Гирняк

Заказ 435

Тираж 340

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101