

Академик С. С. НАМЕТКИН и А. С. СОСНИНА

### СУЛЬФИДЫ ИЗ ИШИМБАЕВСКОЙ НЕФТИ

Нами было показано, что при обработке водным раствором сулемы фракций ишимбаевской нефти с т. кип. до  $140^\circ$  в основном извлекаются содержащиеся в нефти меркаптаны (1). Как оказалось далее, при аналогичной обработке фракций той же нефти, кипящих выше  $140^\circ$ , выделяются главным образом сульфиды, алифатические и циклические. Краткое описание некоторых из них дано ниже.

#### а) Алифатические сульфиды

Дипропилсульфид  $C_3H_7SC_3H_7$ . При обработке фракции  $145-149^\circ$  водным раствором сулемы выпал порошкообразный осадок с примесью вязкой массы, которые в дальнейшем исследовались отдельно. Половина порошкообразного осадка была обработана петролейным эфиром, а затем для очистки экстрагировалась тремя порциями спирта. Остаток после экстракции был обработан соляной кислотой; при этом выделилось сернистое масло. После промывки водой, просушки и перегонки это масло (№ 1) имело следующие свойства: т. кип.  $138-142^\circ$  (755 мм),  $d_4^{20} = 0,8463$ ,  $n_D^{20} = 1,4483$ . Другая половина порошкообразного продукта взаимодействия сулемы с сернистыми соединениями, содержащимися во фракции  $145-149^\circ$ , была разложена соляной кислотой с отгонкой паром (без предварительной экстракции спиртом). При перегонке с паром вначале отгонялось светлое сернистое масло (№ 2), а затем более темное (№ 3). Каждый из этих продуктов (№ 2 и № 3) собирался, обрабатывался и характеризовался в отдельности.

Так как свойства всех трех образцов сернистого масла (№ 1—№ 3) оказались весьма близкими, то они были соединены вместе и вновь обработаны сулемой в спиртовом растворе. Выпавшие осадки подвергались фракционной экстракции спиртом, в результате чего был получен ряд кристаллических продуктов, в том числе кристаллический продукт с постоянной т. пл.  $130-131^\circ$ . Осадки с близкими температурами плавления были смешаны и разложены соляной кислотой, как указывалось выше. В результате разложения и последующей обработки было получено сернистое вещество со следующими свойствами т. кип.  $139-141^\circ$  (761 мм),  $d_4^{20} = 0,8442$ ,  $n_D^{20} = 1,4480$ .

4,120 мг вещества: 9,250 мг  $CO_2$ ; 4,210 мг  $H_2O$   
Найдено %: С 61,27; Н 11,43

#### Определение серы

0,0639 г вещества; 11 мл  $HCl$ ;  $K_{HCl} = 1,005$

Найдено %: S 27,68  
( $C_3H_7$ )<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 61,02; Н 11,86; S 27,12

По элементарному составу выделенное сернистое масло можно отнести к дипропилсульфиду; по удельному весу оно близко подходит к дипропилсульфиду Манна и Пэрди <sup>(2)</sup>, а по коэффициенту рефракции к дипропилсульфиду Раста <sup>(3)</sup> (табл. 1).

Таблица 1

Сульфиды	Т. кип.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Наш сульфид . . . . .	139—141° (761 мм)	0,8442	1,4480
Дипропилсульфид <sup>(2)</sup> . . . . .	139° (760 мм)	0,8432	—
Дипропилсульфид <sup>(3)</sup> . . . . .	141,5° (760 мм)	—	1,4480

Кристаллический продукт с постоянной т. пл. 130—131° представляет собой меркурат дипропилсульфида с двумя молекулами сулемы.

Определение ртути

I. 17,510 мг вещества; 10,580 мг Hg  
 II. 17,470 мг вещества; 10,496 мг Hg  
 Найдено %: Hg 60,42, 60,08  
 $(C_3H_7)_2S \cdot 2HgCl_2$ . Вычислено %: Hg 60,68

Мак-Киттрик <sup>(4)</sup> для соединения дипропилсульфида с 2 молекулами сулемы дает т. пл. 126,5—127,5°. Фарагер и др. <sup>(5)</sup> для того же соединения дают т. пл. 121—122°. Повидимому, нами выделено более чистое соединение дипропилсульфида с 2 молекулами сулемы, так как продукт с т. пл. 130—131° был получен из продукта с т. пл. 126,5—128° путем повторных перекристаллизаций этого вещества из спирта.

б) Циклические сульфиды

Циклические сульфиды были выделены нами: 1) из фракции до 140°; 2) из фракции 142—143°; 3) из фракции 145—149°; 4) из фракции 106—108° (50 мм).

Гексилтиофан  $C_6H_{12}S$ . Из липкой массы осадков от обработки сулемой фракций ишимбаевской нефти, выкипающих до 140°, был получен меркурат, который прекрасно растворялся в спирте и соляной кислоте и имел резкую точку плавления (134—136°). При стоянии на воздухе он темнел и приобретал сернистый запах, что характерно для алифатических меркуратов. Определение в нем содержания ртути дало несходящиеся результаты: от 61,24 до 63,91% Hg, тогда как теория для  $C_6H_{12}S \cdot 2HgCl_2$  требует 60,87% Hg. Возможно, наш меркурат содержал небольшую примесь сулемы.

Масло, выделенное из меркурата, имело следующий элементарный состав:

I. 2,911 мг вещества; 6,581 мг  $CO_2$ ; 2,982 мг  $H_2O$   
 II. 2,830 мг вещества; 6,486 мг  $CO_2$ ; 2,700 мг  $H_2O$   
 Найдено %: C 61,70, 62,49; H 11,47, 10,68  
 $C_6H_{12}S$ . Вычислено %: C 61,99; H 10,41

Из содержания углерода и водорода можно вывести формулу эмпирического состава  $C_6H_{12}S$ . Высокий коэффициент рефракции масла ( $n_D^{20} = 1,4750$ ) позволяет предположить, что оно состоит, в основном, из циклического сульфида, загрязненного алифатическим.

Таким образом, в погонах ишимбаевской нефти с т. кип. ниже 140°, повидимому, имеется циклический сульфид состава  $C_6H_{12}S$ , строение которого остается пока неясным.

Диметилтетраметиленсульфид  $C_6H_{12}S$ . Фракция 142—143° обрабатывалась обычным способом водным раствором сулемы. Осадок в виде липкой массы промывался сначала петролейным эфиром и ацетоном, затем экстрагировался серным эфиром. Очищенный таким образом осадок из липкой массы превратился в порошкообразный продукт, который был подвергнут фракционированной экстракции спиртом. Из спиртовых экстрактов выделились кристаллические продукты с различными и довольно широкими пределами температуры плавления. Повторные многократные перекристаллизации также не дали кристаллических продуктов с резкой температурой плавления. Получено было несколько порций кристаллического вещества с т. пл. около 110°; при дальнейшем же нагревании это вещество начинало мутнеть и разлагаться. Так как количество этих кристаллических продуктов было слишком мало для характеристики каждого из них в отдельности, то кристаллы с близкими температурами плавления были собраны вместе и разложены соляной кислотой. Выделившийся продукт был промыт водой, после чего было получено бесцветное масло со свойствами, близкими к свойствам  $\alpha\alpha'$ -диметилтиофана (6).

Наше масло: т. кип. 142—143° (761 мм),  $d_4^{20} = 0,9100$ ,  $n_D^{20} = 1,4750$ .

$\alpha\alpha'$ -диметилтиофан (6): т. кип. 142—142,5 (758 мм),  $d_4^{18} = 0,9175$ ,  $n_D^{18} = 1,4752$ .

#### Определение серы ламповым способом

I. 0,0210 г вещества: 3,6 мл HCl;  $K_{HCl} = 1,005$

II. 0,0320 г вещества: 5,5 мл HCl;  $K_{HCl} = 1,005$

Найдено %: S 27,57, 27,64

$C_6H_{12}S$ . Вычислено %: S 27,58

Как видно, содержание серы в выделенном сернистом масле соответствует циклическому сульфиду состава  $C_6H_{12}S$ . Высокие значения удельного веса и коэффициента рефракции этого продукта также указывают на его циклическую природу.

По своему составу и свойствам выделенный нами циклический сульфид хорошо подходит к  $\alpha\alpha'$ -диметилтетраметиленсульфиду Гришкевич-Трохимовского, свойства которого приведены выше. Меркураты этих двух сульфидов также весьма похожи друг на друга; так, у Е. Гришкевич-Трохимовского (6) меркурат  $\alpha\alpha'$ -диметилтетраметиленсульфида плавился при 109—110°, а при дальнейшем нагревании разлагался. Выделенный нами меркурат из нефтяной фракции 142—143° плавится также около 110°, при дальнейшем нагревании мутнеет и разлагается.

Гептилтиофан  $C_7H_{14}S$ . При обработке сулемой фракции 145—149° выпало небольшое количество мазеобразного, липкого продукта, который получался также при повторных переводах сернистых соединений через ртутное соединение. Этот мазеобразный меркурат был разложен соляной кислотой и из полученного масла второй раз получено ртутное соединение. После повторного разложения меркурата соляной кислотой и перегонки было получено масло со следующими свойствами: т. кип. 155—159° (758 мм),  $d_4^{20} = 0,8899$ ,  $n_D^{20} = 1,4675$ . Гептилтиофан Мэбери (7) имел следующие константы: т. кип. 158—160 (760 мм),  $d_4^{20} = 0,8878$ ,  $n_D^{20} = 1,4680$ .

Свойства выделенного нами вещества, как видно, хорошо совпадают со свойствами гептилтиофана Мэбери, так что тождество этих двух веществ весьма вероятно. Недостаток продукта не позволил более подробно охарактеризовать это вещество.

Октилтиофан  $C_8H_{16}S$ . Из фракции 106—108° (50 мм) путем взбалтывания с насыщенным водным раствором сулемы было получе-

но четыре порции осадка в виде густой липкой массы. Так как эти осадки сильно отличались друг от друга по внешнему виду, то в дальнейшем они обрабатывались каждый в отдельности. Сначала каждый из них был промыт эфиром и обработан паром, а затем уже подвергался разложению соляной кислотой и перегонке с водяным паром образовавшегося масла. Отогнанные образцы масла, каждый в отдельности, подвергались промывке водой, просушке, фильтрованию и перегонке. Полученные таким образом продукты характеризовались температурой кипения, коэффициентом рефракции и содержанием серы.

Содержание серы в полученных сернистых маслах колебалось в очень широких пределах: от 7,5 до 21,11%. Выделенные продукты являлись, повидимому, смесями сернистых масел с углеводородами. Лишь один из образцов масла по процентному содержанию серы и температуре кипения оказался близким к изооктилтиофану Мэбери<sup>(7)</sup>.

Физико-химическая характеристика нашего сернистого масла, выделенного из фракции 106—108° (50 мм) ишимбаевской нефти, и тиофанов Мэбери приводится в табл. 2.

Таблица 2

	Т. кип.	$n_D^{20}$	С в %
Сернистое масло . . . . .	183—193° (756 мм)	1,4842	21,10
Октилтиофан . . . . .	167—169° (760 мм)	1,4860	22,53
Изооктилтиофан . . . . .	183—195° (760 мм)	—	21,52
Нонилтиофан . . . . .	193—195° (760 мм)	1,4746	19,62
$C_8H_{16}S$ (по теории) . . . . .	—	—	22,23

Принимая во внимание довольно широкий предел выкипания нашего продукта, почти включающий пределы кипения изооктилтиофана и нонилтиофана Мэбери, а также несколько пониженное процентное содержание серы по сравнению с изооктилтиофаном Мэбери, можно высказать предположение, что полученный нами продукт представляет собой изооктилтиофан, загрязненный примесью нонилтиофана. Т. кип. исходной нефтяной фракции 106—108° (50 мм) также позволяет высказать это предположение.

Поступило  
13 X 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Наметкин и А. С. Соснина, ДАН, 62, № 6 (1948). <sup>2</sup> F. Mann and D. Purdie, J. Chem. Soc., 1549 (1935). <sup>3</sup> W. Vaughan and F. Rust, J. Org. Chem., 7, 472 (1942). <sup>4</sup> D. S. McKittrick, Ind. Eng. Chem., 21, 585 (1929). <sup>5</sup> W. F. Faragher, J. C. Morrell and S. Comay, J. Am. Chem. Soc., 51, 2774 (1929). <sup>6</sup> Е. Гришкевич-Трохимовский, ЖРФХО, 48, 922 (1916). <sup>7</sup> C. F. Maberly, Am. Chem. J., 35, 404 (1906).