

Академик С. С. НАМЕТКИН, Е. С. ПОКРОВСКАЯ и Т. Г. СТЕПАНЦЕВА

### ОБ УГЛЕВОДОРОДАХ РЯДА НАФТАЛИНА СУРАХАНСКОЙ НЕФТИ

Исследование химической природы керосиновых и масляных погонов нефти представляет значительные трудности. В основном здесь подлежат еще разрешению методические задачи, и всякие успехи в этом направлении заслуживают внимания. Так, должно быть отмечено успешное применение метода пикратов в ряду зарубежных, преимущественно румынских нефтей, с помощью которого в узких керосиновых фракциях были обнаружены нафталин и некоторые его метилированные гомологи<sup>(1-5)</sup>.

Первое указание на присутствие в бакинской нефти конденсированной ароматики встречается еще у В. В. Марковникова и В. Оглоблина<sup>(6)</sup>. Авторами было отмечено нахождение в этой нефти одного из пропилен-нафталинов.

Поставив себе задачу осветить этот вопрос несколько шире, мы избрали в качестве объекта для изучения легкую сураханскую масляную нефть, керосин которой очень богат ароматикой. Этот керосин с удельным весом  $d_4^{20} = 0,8432$  и коэффициентом рефракции  $n_D^{20} = 1,4680$  был разогнан на десятиградусные фракции из куба с колонкой, набитой металлическими стружками. Остаток, кипящий выше  $280^\circ$ , был разогнан при 6 мм.

Общая характеристика десятиградусных фракций, начиная с фракции  $180-200^\circ$ , показала, что их удельные веса и коэффициенты рефракции с повышением температуры кипения плавно поднимаются в пределах от  $d_4^{20} = 0,798$  до  $d_4^{20} = 0,912$  и от  $n_D^{20} = 1,4400$  до  $n_D^{20} = 1,5015$  и что они содержат ароматику в количестве от 30 до 40%, довольно равномерно распределенную во всех фракциях от  $180-200^\circ$  при обыкновенном давлении до  $180-190^\circ$  при 6 мм.

Мы провели далее еще две разгонки на пятиградусные фракции, одну разгонку над металлическим натрием на двух- и трехградусные фракции и еще одну разгонку над металлическим натрием на двухградусные фракции, в пределах от  $190$  до  $252^\circ$ .

Для предварительного суждения о распределении нафталина и его гомологов по двухградусным фракциям была произведена их обработка пикриновой кислотой: к  $4-5$  см<sup>3</sup> керосиновой фракции приливался равный объем насыщенного эфирного раствора пикриновой кислоты. После испарения эфира раствор охлаждался. Выделенные пикраты перекристаллизовались из спирта и для них определялась точка плавления. Таким путем было установлено, что во фракциях от  $192-194$  до  $198-200^\circ$  содержится чистый нафталин (т. пл. выделенных пикратов  $147$  и  $148^\circ$ , т. пл. пикрата нафталина  $149,5^\circ$  (?)); во фракциях от  $200-202$  до  $210-212^\circ$  была найдена смесь нафталина с метилнафталином. Далее

были получены пикраты с различными точками плавления, по которым нельзя было сказать ничего определенного.

На основе полученных результатов для дальнейшей обработки были объединены те фракции, пикраты которых имели одинаковые или близкие точки плавления.

Методика обработки по сравнению с вышеописанной была несколько изменена: к керосиновой фракции прибавлялось около 10% пикриновой кислоты и немного спирта. Раствор нагревался и вымораживался. Нагревание и вымораживание повторялось несколько раз, и затем спирт отгонялся.

**Нафталин.** Смесь фракций, кипящих от 190 до 200°, в количестве 50 г была обработана 4 г пикриновой кислоты. Из раствора выпало желтое кристаллическое вещество. Обработка была повторена несколько раз. Было выделено 5,5 г сырых пикратов, что соответствует 3,3% нафталина на фракцию 190—200°; при пересчете на керосин это составляет около 0,1%. В действительности эту величину следует несколько увеличить, поскольку в соседних фракциях тоже содержится нафталин в смеси с метилнафталином.

После нескольких перекристаллизаций из спирта пикрат имел т. пл. 149°. В литературе для пикрата нафталина дается т. пл. 149,5° (7).

	Найдено	%:	C 53,82,	53,84;	H 3,24;	3,06;	N 11,83,	11,65
$C_{16}H_{11}O_7N_2$	Вычислено	%:	C 53,78;		H 3,08;		N 11,77	

Смешанная проба с пикратом чистого нафталина плавилась при 149°.

Из фракции керосина с т. кип. 180—190° тоже был выделен в небольшом количестве пикрат желтого цвета с той же т. пл. 149°.

**$\beta$ -метилнафталин.** Смесь двухградусных фракций, кипевшая в пределах от 212 до 222°, в количестве 50 г, была обработана пикриновой кислотой. Нагревание и вымораживание раствора производилось несколько раз. Было выделено 5,8 г желтого пикрата с оранжевым оттенком, что составляет 5,2% на фракцию 212—222° и 0,12% на керосин. Это содержание должно быть несколько увеличено за счет смежных фракций. После перекристаллизации пикрат был получен в виде светложелто-оранжевых кристаллов с т. пл. 116°.

	Найдено	%:	C 54,53,	54,43;	H 4,16,	4,09;	N 11,38,	11,16
$C_{17}H_{13}O_7N_2$	Вычислено	%:	C 54,97;		H 3,53;		N 11,32	

Анализ указывает на примесь к пикрату метилнафталина пикрата высшего гомолога. Этот пикрат был перекристаллизован поэтому несколько раз из спирта и разложен на несколько фракций. Одна из порций имела т. пл. 114—115°. Специально приготовленный пикрат  $\beta$ -метилнафталина имел т. пл. 116—117°. Смешанная проба имела т. пл. 114—116°.

Для окончательного решения вопроса о присутствии  $\beta$ -метилнафталина была взята смесь двухградусных фракций от 212—214 до 224—226°, всего в количестве 110 г. Из этой порции было выделено 14,8 г сырого пикрата, который после трех перекристаллизаций плавился при 111—113°.

9,2 г этого пикрата было подвергнуто разложению путем перегонки с водяным паром. Было выделено 2,2 г масла, кипевшего около 237—241°. Из этого масла посредством вымораживания было выделено белое кристаллическое вещество, которое после кристаллизации из спирта плавилось при 34°.

	Найдено	%:	C 92,28,	92,11;	H 7,73,	7,89	
$C_{12}H_{12}$	Вычислено	%:	C 92,26;		H 7,74		

Эти данные полностью соответствуют  $\beta$ -метилнафталину (8).

Жидкая часть, оставшаяся после отделения кристаллов, была осаждена пикриновой кислотой. Желтый пикрат после нескольких перекристаллизаций из спирта был разложен на 2 фракции с т. пл. (1) 115—117° и (2) 114—116°. Смешанная проба с пикратом чистого  $\beta$ -метилнафталина имела т. пл. (1) 112—113,2°, (2) 113—115°. Хотя точки плавления пикрата хорошо совпадают с т. пл. пикрата  $\beta$ -метилнафталина<sup>(8)</sup>, но понижение т. пл. для смешанной пробы указывает на какую-то минимальную примесь, вероятно,  $\alpha$ -метилнафталина, пикрат которого дает с его  $\beta$ -изомером трудно разделяемые смеси<sup>(8)</sup>.

Ни из фракции 112—122°, ни из смежных фракций с более высокой и более низкой температурой кипения не было выделено пикрата, по температуре плавления соответствующего пикрату  $\alpha$ -метилнафталина (т. пл. 140°). Отсюда следует, что этот углеводород может содержаться в исследуемом керосине лишь в очень незначительном количестве.

1,6-диметилнафталин. Из фракции с т. кип. 232—242° был выделен пикрат с т. пл. 113°, что соответствует 1,6-диметилнафталину, для пикрата которого в литературе указаны точки плавления 111, 112, 113 и 114°.

Найдено	%:	C 56,12,	56,24;	H 4,07,	4,12;	N 10,56,	10 68
$C_{13}H_{17}O_7N_3$ . Вычислено	%:	C 56,09;		H 3,92;		N 10,90	

Этот же углеводород был обнаружен также в фракции 242—252°, которая была взята в количестве 50 г и обработана в два приема 6 г пикриновой кислоты. После перекристаллизации из спирта был получен пикрат ярко оранжевого цвета с т. пл. 112,5°. Несколько порций пикратов, полученных фракций 232—252°, очищенных многократной кристаллизацией и имевших т. пл. 112—113°, было подвергнуто разложению перегонкой с водяным паром. Отогнавшееся бесцветное масло в количестве 3,3 г было перегнано над металлическим натрием. Оно кипело при 263—265° и имевших т. пл. 112—113°, было подвергнуто разложению перегонкой с водяным паром. Отогнавшееся бесцветное масло в количестве 3,3 г было перегнано над металлическим натрием. Оно кипело при 263—265° и имело следующие константы:  $d_4^{20} = 1,0013$ ;  $n_D^{23,5} = 1,6053$ ; т. заст. — 16—18°.

Найдено	%:	C 92,30,	92,17;	H 7,88	7,92
$C_{13}H_{14}$ . Вычислено	%:	C 92,26		H 7,74	

Для 1,6-диметилнафталина в литературе приводятся следующие данные: т. кип. 264°;  $d_4^{20} = 1,0017$ ,  $n_D^{20} = 1,6072$ ; т. заст. — 17—15°<sup>(9)</sup>.

Таким образом, нами был выделен чистый 1,6-диметилнафталин.

Из маточных растворов от кристаллизации пикратов во всех случаях выпадали пикраты с точками плавления несколько более низкими (109—110°). Они представляли собою, очевидно, тот же пикрат с некоторой примесью пикриновой кислоты. Других пикратов, с более высокими точками плавления, мы не обнаружили, несмотря на тщательную многократную кристаллизацию.

Поскольку пикраты всех остальных изомеров диметилнафталинов имеют более высокие точки плавления (116—118, 123° и т. д.<sup>(9)</sup>), следует считать, что в исследованных фракциях содержится только один диметилнафталин — 1,6. Присутствие в исследованных фракциях обоих этилнафталинов тоже можно считать исключенным, поскольку эти углеводороды имеют пикраты, окрашенные в желтый цвет с низшими точками плавления, 99 и 77°<sup>(8)</sup>.

Из фракции керосина с т. кип. 222—232° был также выделен оранжевый пикрат с т. пл. 113°. Общее количество найденного углеводорода, определенное путем взвешивания выделенных пикратов, составляет неожиданно высокую цифру 0,6% на керосин.

Таким образом, нами установлено, что во фракциях керосина сураханской легкой масляной нефти с температурой кипения от 190 до 252° содержатся в значительных количествах три углеводорода ряда нафталина: нафталин,  $\beta$ -метилнафталин и 1,6-диметилнафталин.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
13 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> T. Cosciug, *Petr. Zs.*, **34**, No. 17, 5 (1938). <sup>2</sup> St. Landa, W. Machaček и J. Mžourek, *ibid.*, **30**, No. 16, 2 (1934). <sup>3</sup> S. F. Birch and W. S. Norris, *Journ. Chem. Soc.*, 2545 (1926). <sup>4</sup> C. D. Nenitzescu, D. A. Jșăcescu и A. C. Jșopescu, *Osterr. Chem. Ztg.*, **42**, No. 18—20, 350 (1939). <sup>5</sup> J. Gavât и J. Jrimescu, *Ber.*, **75**, 820 (1942). <sup>6</sup> В. Марковников и В. Орлоблин, *ЖРФХО*, **15**, 322 (1883). <sup>7</sup> Beilstein, *Erg.*, II, 5, 144 (1943). <sup>8</sup> S. H. Morrell, G. B., Pickering and J. S. Smith, *Journ. Inst. Petr.*, **34**, 677 (1948). <sup>9</sup> A. S. Bailey, K. C. Bryant, R. A. Hancock, S. H. Morrell and J. C. Smith, *ibid.*, **33**, 508 (1947).