

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

ОБ УГЛЕРОДАХ РЯДА НАФТАЛИНА МАЙКОПСКОЙ НЕФТИ

Недавно нами было опубликовано исследование с применением пикратного метода углеводородов ряда нафталина в керосиновых фракциях от 190 до 252° сураханской легкой масляной нефти (1). Продолжая работу по характеристике нефтей различных месторождений в отношении содержания в них простейшей полициклической ароматики, мы произвели исследование с применением того же метода керосина из майкопской нефти (из третичных отложений, Сев. Кавказ).

Керосин, имевший $d_4^{20} = 0,8440$, $n_D^{20} = 1,4717$, температуру вспышки 70°, температуру застывания -6° и содержавший 30% ароматики, был разогнан из колбы с колонкой Гальперна один раз на 10-градусные и два раза на 5-градусные фракции, которые после общей характеристики были обработаны несколько раз 10—15% пикриновой кислоты при нагревании на водяной бане. Осадки пикратов фильтровались после вымораживания. Однако и после указанных трех разгонок эти первичные пикраты, полученные из фракций от 185 до 205°, плавилась в довольно широких пределах и из них не удалось выделить чистого пикрата нафталина. Поэтому несколько порций пикратов из фракции от 185—190° до 200—205°, имевшие т. пл. от 135 до 149°, были разложены перегонкой с водяным паром. В водном отгоне выпали кристаллы нафталина, которые после перекристаллизации имели т. пл. 79—80° и состав $C_{10}H_8$ (анализ). Пикраты, выделенные в дальнейшем из других фракций, тоже разлагались перегонкой с водяным паром или обработкой щелочью. Выделенное масло подвергалось соответствующему исследованию для идентификации его углеродных компонентов.

Из некоторых фракций масла были вновь получены пикраты (вторичные), точки плавления которых давали дополнительные указания на присутствие тех или иных углеводородов. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из фракций 215—225° было выделено вещество с т. пл. 31—32° состава $C_{11}H_{10}$ (анализ). Эти данные полностью соответствуют β -метилнафталину.

Пикрат, полученный из жидкой части исследованной фракции, имел т. пл. 118—120° и представлял собой, по видимому, смесь пикратов α - и β -метилнафталинов, смесь которых (1:1) имеет т. пл. 121—122° (4). Из фракции 250—255° было выделено масло с т. кип. 262—264° и составом $C_{12}H_{12}$ (анализ). Константы этого вещества хорошо совпадают с указанными в литературе для 1,6-диметилнафталина; т. кип. 264°, $d_4^{20} = 1,0017$, $n_D^{20} = 1,6072$, т. застывания -17 — -15° , т. пл. пикрата от 111 до 114° (3).

Обработка пикриновой кислотой фракций майкопского керосина и свойства углеводородов, выделенных из пикратов

Т. кип. фракции керосина в °С	% углеводородов в фракции	Т. пл. пикратов в °С	Свойства углеводородов, выделенных из пикратов				Т. пл. пикратов (вторичных) в °С
			т. кип. в °С	т. пл. и застыван. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	
185—190		142—149					
190—195		135—146					
195—200	2,3	144—148		79—80			
200—205	3,6	137—143					
215—220	6,2	115—118; 114—115	объед. для разлож.	235—240	31—32		116—118
220—225	6,1	113—115; 113—118	объед. для разлож.	237—240	30—32		118—120
250—255	8,5	110—113; 104—108		240—244			
260—265	8,5	111,5—113,5		262—264	—16 —18	1,0025	1,6090
105—110, 2 мм	6,1	110—115,5	объед. для разлож.	264—268	—32	1,0025	1,6083
110—115, 2 мм	6,5	110—115		274—280		1,0003	1,6062
120—125, 2 мм		125—127		280—286	—36	1,0006	1,6052
120—125, 2 мм	2,8	128,132		290—300	—36	1,0121	1,6165
125—130, 2 мм				300—310	—36	1,0240	1,6212
130—135, 2 мм	3,2	123—125	объед. для разлож.	310—320	не заст. +92—94		134—136,5
		126—129					

Во фракциях 260—265° и 265—270°, судя по константам выделенного масла с т. кип. 264—268, присутствует 1,7-диметилнафталин, для которого в литературе приведены следующие свойства: т. кип. 263°, $d_4^{20} = 1,0115$, $n_D^{20} = 1,6083$, т. застывания —28,5°, т. пл. пикрата от 114—117° до 123—124° (3).

Из фракций керосина с т. кип. 105—110° и 110—115° при 2 мм через пикраты было выделено масло, кипевшее при 280—286° и показавшее состав $C_{13}H_{14}$ (анализ). Т. пл. 122—123° пикрата, полученного из этой фракции масла, совпадает с температурой плавления пикрата 1,2,6-триметилнафталина. Присутствие указанного углеводорода, жидкого при обыкновенной температуре, во фракции 280—286° вполне возможно.

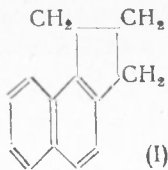
Для масел, выделенных через пикраты из фракций от 120—125° до 130—135° при 2 мм, наблюдается резкое повышение удельных весов и показателей преломления.

Фракция 300—310°

Найдено %: С 91,78, 91,79; Н 8,16, 8,11

Тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$. Вычислено %: С 91,24; Н 8,76

Эти данные можно объяснить примесью к присутствующим в указанных фракциях алкилнафталинам углеводородов более сложной структуры, имеющих, помимо конденсированных ароматических циклов, нафтеновые кольца в сопряженном положении, как, например, в циклопентанонафталине (I):



Появление подобной нафтеновой группировки влечет за собой резкое повышение указанных констант; так, 1,2-циклопентанонафталин имеет т. кип. 296° , $d_4^{20} = 1,066$ и $n_D^{20} = 1,6290$, 5-этилаценафтен — т. кип. 310° , $d_4^{20} = 1,0407$ и $n_D^{20} = 1,6117$; α -тетрагидрофенантрен — т. кип. 307° при 737 мм, $d_4^{20} = 1,080$ (4).

Все указанные углеводороды образуют кристаллические пикраты. Таким образом, выделенное масло с т. кип. $300\text{--}310^\circ$ вполне может содержать гомологи нафталина в смеси с какими-либо углеводородами указанного типа.

Пикрат красного цвета, полученный из фракции масла $300\text{--}310^\circ$, после нескольких перекристаллизаций имел т. пл. $134\text{--}136,5^\circ$ и состав $C_{20}H_{19}O_7N_3$ (анализ), соответствующий пикрату тетраметилнафталина. Т. пл. $134\text{--}136,5$ близка к точке плавления $133\text{--}134^\circ$ пикрата 1,2,6,8-тетраметилнафталина (5), однако вопрос об идентичности полученного нами пикрата с пикратом указанного гомолога нафталина нельзя считать окончательно решенным, поскольку мы имели дело лишь с очень малым количеством смеси углеводородов, повидимому, разного типа, из которой трудно было выделить совершенно индивидуальный пикрат.

Фракция масла $310\text{--}320^\circ$ при охлаждении застывала в кристаллическую массу. Из нее удалось выделить небольшое количество (около 0,01 г) кристаллического вещества с т. пл. $92\text{--}94^\circ$.

Найдено %: С 93,24, 93,10; Н 6,25, 6,03

Большое содержание углерода указывает на какую-то сложную полициклическую систему.

Выводы

Нами установлено, что в керосиновом погоне майкопской нефти содержатся в довольно значительных количествах нафталин, метилнафталины 1,6, 1,7 и другие диметилнафталины, триметилнафталины и высшие гомологи нафталина вместе с другими полициклическими углеводородами более сложной структуры.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
6 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцева, ДАН, 17, № 5 (1949). ² R. Meuer u. W. Meuer, Ber., 52, 1249 (1919). ³ A. S. Bailey, K. C. Bruyant, R. A. Hancock, S. H. Morrell and J. C. Smith, Journ. Inst. Petr., 34, 677 (1948). ⁴ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1947, 3, 132, 137. ⁵ L. Ružicka u. L. Ehm ann, Helv. Chim. Acta, 16, 314 (1933).