

Е. С. ПОКРОВСКАЯ

**ОБ УГЛЕВОДОРОДАХ РЯДА НАФТАЛИНА ГРОЗНЕНСКОЙ
ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 19 IX 1951)

В недавно опубликованной работе по исследованию углеводородов ряда нафталина в керосиновом погоне майкопской нефти описано выделение с применением пикратного метода нафталина, обоих метилнафталинов, ди-, три- и тетраметилнафталинов. В высших фракциях этого керосина было обнаружено присутствие более сложных полициклических углеводородов (1).

В настоящей работе проведено аналогичное исследование керосинового погона из грозненской парафинистой нефти и установлено большое сходство в исследованном отношении между нефтями этих двух соседних районов.

Керосиновый погон, имевший $d_4^{20} = 0,8234$, $n_D^{20} = 1,4580$, температуру вспышки 42° и температуру застывания -18° , содержал 18% ароматических углеводородов. Он был разогнан из колбы с колонкой Гальперна на 10-градусные фракции и затем на 5-градусные фракции над металлическим натрием. Был получен ряд фракций, кипевших от 180° при атмосферном давлении до 150° при 2,5 мм.

Удельные веса и показатели преломления 5-градусных фракций плавно повышались до фракции $85-90^\circ$ при 2,5 мм и затем понижались, что вполне объясняется усилением парафинового характера фракций. Температуры застывания, начиная с фракции $100-105^\circ$ при 2,5 мм, лежали выше -20° . Содержание ароматических углеводородов колебалось от 15 до 20%.

Для увеличения выхода фракций, кипящих от 190 до 205° , была произведена аналогичная разгонка лигроина из той же грозненской парафинистой нефти.

При обработке 5-градусных фракций от 190 до 205° пикриновой кислотой по ранее описанному (1, 2), несколько измененному методу Косциуг (3) выпадали желтые пикраты, которые после нескольких перекристаллизаций из спирта плавилась в пределах $143-147^\circ$. В результате разложения этих пикратов щелочью в эфирном растворе был получен углеводород с т. пл. $79,5-80,5^\circ$, по составу соответствующий нафталину $C_{10}H_8$ (анализ).

Из объединенных 5-градусных фракций $215-225^\circ$ и $225-240^\circ$ выпадали пикраты, после разложения которых были получены фракции масла, по своим константам близкие к метилнафталинам. Твердое вещество, выделенное из фракции $239-243^\circ$, имело т. пл. $34-35^\circ$ и элементарный состав метилнафталина $C_{11}H_{10}$ (анализ) и представляло собою, следовательно, β -метилнафталин. Фракция $243-245^\circ$ тоже имела элементарный состав метилнафталина $C_{11}H_{10}$ (анализ), что вместе с т. пл. $117-$

119° полученного из нее вторичного пикрата характеризует ее как смесь α - и β -метилнафталинов (4).

Масло, выделенное через пикраты из керосиновых фракций 80—85° при 2,5 мм и 85—90° при 2,5 мм, было разделено на две узкие фракции 261—264° и 264—267°, которые по своему составу отвечали диметилнафталинам $C_{12}H_{12}$ (анализ). Константы этих фракций (см. табл. 1) близки к константам 1,6- и 1,7-диметилнафталинов (5). Присутствие указанных углеводородов подтверждается точками плавления вторичных пикратов, полученных из описанных фракций.

Фракции масел 280—285° и 282—290° (см. табл. 1) имели состав триметилнафталина $C_{13}H_{14}$ (анализ). Т. пл. 128—132° вторичного пикрата, полученного из последней фракции, близка к т. пл. 129° 1,2,7-триметилнафталина, жидкого при обыкновенной температуре (6).

Таблица 1

Обработка пикриновой кислотой фракции керосина из грозненской парафинистой нефти и свойства масел, выделенных из пикратов

Т. кип. фракции керосина в °	Т. пл. пикратов в °	Свойства углеводородов, выделенных из пикратов				Т. пл. вторичных пикратов в °	
		т. кип. в °	т. пл. и т. заст. в °	d_4^{20}	n_D^{20}		
190—195 } 195—200 } 200—205 }	143—147		79,5—80,5				
215—220 } 220—225 }		112,5—115	{ 237—239 239—243	34—35		1,6130	117—119
225—230 } 230—235 }	110—112		{ 243—245 245—250			1,0165	1,6123
235—240 }			{ 250—255	-19	1,0095	1,6100	
80—85 (2,5 мм) } 85—90 (2,5 мм) }	111—114	{ 261—264	-17	1,0047	1,6090	116—118, 111—116, 109—112	
			{ 264—267	-18	1,0025	1,6088	116,5—118, 110—112
105—110 (2,5 мм) } 110—115 (2,5 мм) } 115—120 (2,5 мм) }	112—115,5	{ 278—280 280—285	-40	1,0060	1,6070	123—126, 117—120	
			{ 285—288	-42	1,0071		1,6072
			{ 278—282 282—290	-43	1,0027		1,6057
120—125 (2,5 мм) } 125—130 (2,5 мм) }	{ 112—114, 110—112		-43		1,6080	128—132, 127—128,5	
130—140 (2,5 мм) } 140—150 (2,5 мм) }	{ 123—125, 115—122	{ 300—315 310—320	105—109			153—154 140—144	

Из фракции масла 300—315°, застывшей после перегонки в кристаллическую массу, было выделено в количестве 0,03 г твердое вещество, имевшее после двух кристаллизаций т. пл. 105—109° и элементарный состав $C_{14}H_{16}$ (анализ). Вторичный пикрат этого углеводорода, окрашенный в красный цвет, имел т. пл. 153—154°. Полученные данные подходят для 1,2,5,6-тетраметилнафталина, имеющего т. пл. 116—116,5° и дающего пикрат с т. пл. 154—154,5° (7).

Температура плавления выделенного тетраметилнафталина, несомненно, могла бы быть сужена и повышена при дальнейшей перекристаллизации, для которой полученного количества вещества оказалось недостаточно.

Кристаллический тетраметилнафталин выделен из нефти впервые.

Небольшое количество масла, выделенного через пикраты из высшей фракции керосина 140—150° при 2,5 мм, кипело при 310—320°.

Найдено %: С 91,88, 91,90; Н 8,05, 8,14
С₁₄Н₁₆. Вычислено %: С 91,24 Н 8,76

Вторичный пикрат после нескольких перекристаллизаций имел т. пл. 140—144° и состав пикрата тетраметилнафталина С₂₀Н₁₉О₇Н₃ (анализ).

Судя по приведенным данным, описанное масло должно содержать тетраметилнафталин, пикрат которого по температуре плавления близок к пикрату 1,2,4,8-тетраметилнафталина с т. пл. 145,5° в смеси с углеводородами более сложной, вероятно, трициклической структуры. Аналогичное явление, более ясно выраженное, уже наблюдалось при исследовании керосинового погона из майкопской нефти (1).

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
3 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцова, ДАН, 73, 715 (1950). ² С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцова, ДАН, 67, 847 (1949). ³ T. Cosciug, Petr. Zs., 31, No. 41, 5 (1935). ⁴ R. Meyer u. W. Meyer, Ber., 52, 1249 (1919). ⁵ A. S. Bailey, K. C. Bryant, R. A. Hancock, S. H. Morrell and J. C. Smith, Journ. Inst. Petr., 33, 508 (1947). ⁶ L. Ruzicka u. L. Ehmman, Helv. Chim. Acta, 15, 147 (1932). ⁷ L. Ruzicka, L. Ehmman u. E. Mörgele, ibid., 16, 320, 325 (1933).