

Кули Заде Салман Нариман Оглы

N₁

АЛКИЛИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА ПРИ ПОМОЩИ ИЗОАМИЛБРОМИДА,
НОРМАЛЬНОГО ~~И~~ТИЛБРОМИДА, ДЕЦИЛБРОМИДА /ТРЕТИЧН/,
ДОДЕЦИЛХЛОРИДА/ТРЕТИЧН/ И ЭЙКОЗИЛХЛОРИДА/ТРЕТИЧН/
ПОД ВЛИЯНИЕМ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ.-

F-3213

1938 г. 11.11.1938

1938 г. 11.11.1938



г. Бакы АМУ им. Ленина
Ноябрь 1938 года.

Счет. Декабрь 1931г.

Исследование *Davis* и *Blackwood* показали, что депарафинизация масла улучшает температуру застывания, но зато в отношении индекса вязкости, индекса по Канрадсону, летучести /включая температуру воспламенения и вспышки/, стабильности к окислению и смазочного качества дает худший продукт по сравнению с недепарафинизированным маслом той же вязкости.

В отдельности, изменения этих свойств незначительны, по совокупности они имеют значение при получении масел высокого качества.

За последние годы в иностранной литературе встречаются данные о том, что понижение температуры застывания смазочных масел парафинового основания достигается путем введения в масло небольшого количества синтетического углеводорода не вызывая, следовательно, необходимости сильной дипарафинизации.

Этот синтетический углеводород назван "парафлуо". Метод получения парафлуо впервые был описан в патенте Соединенных штатов за № 1815022.

Согласно Давису парафлуо получался следующим образом:

Твердый парафин хлорировался пропусканием хлора до тех пор, пока содержание хлора в продукте реакции не превышало 10-12%. Во время хлорирования температура превышала 60°, но не поднималась выше 150°.

Таким образом полученный хлорированный продукт прибавлялся медленно к смеси из ароматического углеводорода /например, бензола, нафталина или антрацена/ и хлористого алюминия, взятых в равных весовых количествах.

x1. *Davis* и *Blackwood*. *Industrial and Engineering Chem. Decabr. 1931z.*

Для хорошего перемешивания смеси во время прибавления хлорида, оказалось необходимым прибавлять инертный растворитель, как например керосин; во время этой операции, температура поддерживалась около 60-70°. После этого, как реакция заканчивалась, отстоявшийся хлористый алюминий отделялся, и отгонкой удалялся керосин и непро-реагировавший парафин, последний при уменьшенном давлении.

Таким образом, приготовленный препарат при добавлении 0,25 до 1,05% к маслам парафинового основания уменьшал температуру застывания их с 30° до ниже 0° Ф.

Свойства "парафлов" по Девису следующие:

Удельный вес	23,8
Вязкость при 100°	36122
Вязкость при 210°	214
Индекс вязкости	106
Температура замерзания	25
Температура вспышки	555
Кокс по Конрадсону	1,99
Цвет /Робинзон/	X 1/4
Флуоресценция	зеленая

На основании ^{действител} детального изучения парафлов на качества масла в условиях его технической эксплуатации, Девис и Блеквуд приходят к следующим выводам (loc. cit). Изучение депарафинизации масел парафинового основания указывает на то, что для того, чтобы получить преимущество масел с низкой температурой замерзания / подача и быстрое распределение при низкой температуре / при помо-

щи этого метода, необходимо масло несколько ухудшить в других его характеристиках. 1. Уменьшить индекс вязкости масла, увеличивая затруднения при пуске. 2. Увеличить тенденцию масла к образованию кокса вследствие удаления парафина. 3. Увеличить летучесть масла, что вызывает увеличенный расход масла в двигателе; 4. Уменьшить смазочные характеристики масла, уменьшая грузоподъемную способность и масленистость; 5. Уменьшить стабильность к окислению с последующим загрязнением двигателя и другими вредными действиями.

Нашли, что при применении небольших количеств парафлору - чисто углеродной смазки - возможно уменьшить температуру замерзания масел парафинового основания и получить преимущества масел с низкой температурой застывания, не нарушая других желательных характеристик масел.

Исчерпывающие испытания показывают, что получаемое таким образом масло с низкой температурой застывания является совершенно стабильным и не обладает неожиданными или необычными действиями на двигатель и будет выше первоначального масла в отношении смазочных характеристик.

Применяя парафлору, получена возможность выработки масла с более низкой температурой замерзания, чем это можно получить экономическим путем депарафинизации.

Учитывая возможность ^{применения} /данного наблюдения для нефтяной промышленности нашего союза, а так же неполноту и схематичность имеющихся в литературе описаний² производства препарата /парафлору/, ряд наших исследователей задались целью выработать наиболее рациональные способы получения *данного препарата.*

В 1934 году / апрель № 4, декабрь № 10 / в журнале "Нефтяное Хозяйство" появились статьи Рамаия К. "Понижение точки застывания смазочных масел коллоидальным методом" и "Понижение точки застывания смазочных масел": "Синтез парафлю" /Рамаия К. и Хайман С/. Приведенные авторы в первой части своей работы описывают два метода понижения точки застывания смазочных масел.

Один из них основывается на применении солей жирных кислот, а именно: стеарата цинка, свинца, магния и алюминия, причем автор указывает, что стеарат алюминия особо сильно влияет на точку застывания масла.

В противоположность действию парафлю, остающимся неизменными при хранении масел, понижающее действие солей жирных кислот быстро уменьшается, почему для стабилизации их действия необходимо прибавлять специальные препараты, как например: триэтанолламин, пропанолламин и др. Синтез этих препаратов был разработан в Г.И.Н.И. Другим методом понижения точки застывания смазочных масел является применение препарата парафлю.

Рамаия и его сотрудники разработали методику хлорирования парафина, причем они подтвердили цифры содержания хлора в хлорированном парафине, данные американским патентом, именно от II до 16% хлора.

Оптимальное соотношение хлорированного парафина к нафталину было установлено около 9 : 1.

Ввиду интереса представляемого детальной разработанной методики получения парафлюу таковая приводится дословно по Рамаию :

"Работы, проведенные с целью определения допустимой температуры и пределов времени для реакции конденсации показывают, что температура реакции может быть повышена до 120°C . без значительного изменения выходов или качества реакции парафлюу и что время, требующееся для завершения реакции, может быть сокращено до 5-6 часов. Для того, чтобы не ошибиться в продолжительности реакции тарова, все же принимается за 10 часов. Ниже помещаемая таблица показывает влияние температуры на реакцию:

Т А Б Л И Ц А № I.

перегонка до 320°C . при 7 мм.

Температура $^{\circ}\text{C}$.	Фракция парафлюу %	Понижение точки засты- вания при 0,5% парафлюу
60	62	на 22°
100	64	" 20°
120	62	" 20°

При следующем соотношении реагирующих веществ, катализатора и растворителя:

100	частей	хлорированного парафина / 13% хлора /
14	"	" нафталина
14	"	<i>хлористого</i> алюминия
250	"	" керосина / фракц. $160-260^{\circ}\text{C}$. /.

Ясно, что температура до 120° не обуславливает значительной разницы в процессе реакции. Ниже приведена схема производства параффоу, показывающая одновременно и баланс реакции. Из этой схемы видно, что: а/ весь хлор, применяемый в реакции, получается обратно в двух стадиях, в виде химически чистого газообразного хлористого водорода. Небольшая примесь не вступившего в реакцию газообразного хлора может быть легко обращена в хлористый водород любым методом, известным в промышленности, б/ Катализатор - хлористый алюминий получается обратно в виде чистого белого Al_2O_3 , который может быть использован в качестве сырья для выработки из него вновь хлористого алюминия. в/ Экстракция керосина получается в трех стадиях. На практике, однако следует ожидать 10% потери керосина из-за неизбежного испарения и образования легких масел при каталитической реакции конденсации, причем легкое масло увеличивает выхода парафинистого дестилата.

2. Основное органическое сырье - 87,5 частей парафина и 14 частей нафталина.

Теоретически следует предвидеть получение 0,73 части водорода в виде хлористого водорода и 100,77 частей продуктов конденсации. На практике, принимая хлорированный парафин + парафин за округленное число 100, мы получаем 55% фракции параффоу, 26% легких масел, 14% парафина и 5% смолы.

Установлено, что никакие изменения рабочих условий при реакции конденсации не могут значительно увели-

чить выхода фракции парафлю. Следует ожидать, что изучение строения хлорированного парафина осветит до некоторой степени этот вопрос.

На основании своих экспериментальных данных, Рамаи приходит к следующему выводу о строении получаемого продукта конденсации:

Детальное изучение строения хлорированного парафина является слишком сложной задачей, если ^{не} совсем невозможной при современном уровне наших познаний в этом вопросе, и не является объектом данной работы.

Рассматривая, однако вопрос с более практической точки зрения, мы находим, что хлорированный парафин содержащий в данном случае 13% хлора, приблизительно при температуре 20-25°C. состоит из двух частей - твердой и жидкой. В таблице № 2 приводятся результаты полученные при попытке разделить и анализировать эти две части на содержание в них хлора.

ТАБЛИЦА № 2

Содержание хлора в твердой и жидкой частях хлорированного парафина.

№ образца	% хлора в хлориров. парафине	Жидкая часть /% весовой/	Твердая часть /% весов./	% хлора в жидкой части	% хлора в твердой части
1	13	67	33	15	9
2	13	63,7	36	17	6
3	13	74,7	25,3	15,8	4,7
4	16	78,7	21,3	18	8,6
5	15	83,7	16,7	18	6

Методы отделения:

Простое отделение посредством декантирования при 30°C, фильтрования под вакуумом при 30°C; экстракция дихлорэтаном, вакуум фильтрования при 30°C; экстракция посредством сернистого эфира и фильтрования.

Из таблицы № 2 видно, что а/ твердая часть обладает гораздо более низким содержанием хлора, чем жидкая часть. б/ что полное отделение этих двух частей ~~на~~ в одном случае не было достигнуто. в/ что наилучшее отделение по всей вероятности достигается путем применения растворителя - дихлорэтана.

Для получения общего понятия о среднем молекулярном весе твердой и жидкой частей, полученных при одном разделении / твердая часть от жидкой/, таковой был определен криоскопическим методом / при применении бензола в качестве растворителя/.

Молекулярный вес так же вычисляется, исходя из содержания хлора, учитывая жидкую часть дихлоридов и твердую часть монохлоридов. / Эти результаты приведены в таблице № 3/.

ТАБЛИЦА № 3.

Молекулярный вес твердой и жидкой частей хлорированного парафина / 13% хлора/.

Наименование	Средн. мол. вес криос. методом	Средн. мол. вес вычислен по содерж. хлора	Примечание нормальн. пентакан
Исходный парафин, точка плавления 54°C	347	-	Точка плавления 53,8-54°C мол. вес = 352

Хлорирован. парафин, хло- ра 13%	400	381,5 417	Как монохло- рид Дихлорид
Твердая часть, хлора 9%	404	394	Как монохло- рид
Жидкая часть, хлора 15%	492	472	Как дихлорид

Величины среднего молекулярного веса, определенные экспериментальным путем и вычисленные на основании содержания хлора, кажутся вполне соответствующими, судя по таблице № 3. Но если мы рассмотрим таблицу № 2, мы найдем, что при применении дихлорэтана в качестве растворителя, нам удалось отделить от того же образца хлорированного парафина 25,3% твердой части, содержащей только 4,7% связанного хлора по весу.

Если эту часть рассматривать, как монохлорид, то средний молекулярный вес составит 755; принимая ее за смесь нехлорированного парафина со средним молекулярным весом 347 и монохлоридов, мы получаем 57,5% монохлоридов и 49,5 нехлорированного парафина; принимая это за смесь дихлоридов и нехлорированного парафина, получаем 27,6% дихлоридов и 72,4% нехлорированного парафина. Эти процентные отношения при вычислении вместе с 13% хлорированного парафина дают, предполагая монохлориды, 12,8% нехлорированного парафина, а предполагая дихлориды - 18,3% нехлорированного парафина.

Рассматривая схему реакции, мы находим, что около 14% нехлорированного парафина возвращается после реакции конденсации.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проценты, вычисленные на основании теоретического выхода и на основе хлорированного парафина имеют одинаковые величины. Далее было установлено несколькими испытателями, что регенерированный парафин и исходный парафин обладают одинаковой точкой плавления и отсюда, очевидно, одинаковым молекулярным весом. Далее следует запомнить, что отделение кристлического парафина от масла в достаточно чистом состоянии для анализа дает выход всегда ниже 100%. Отсюда мы можем совершенно свободно принять, что в среднем около 16 грамм из каждых 100 грамм 13% хлорированного парафина являются парафином нехлорированным с тем же самым молекулярным весом, как исходный парафин.

На этом основании процент. отношение связанного хлора в хлорированном парафине будет не 13%, а $\frac{13 \cdot 100}{84}$
 = 15,47%.

Рассматривая анализ жидкой части, полученной при отделении дихлорэтана / табл. № 2/, мы находим, что содержание хлора составляет 15,8%. Если эта жидкая часть принимается за монохлориды, для среднего молекулярного веса самого парафина, мы получим величину :

$$M = \frac{35,5}{16} \times 100 - 34,5 = 187,4.$$

Эта величина совершенно исключает величину 34,7, определенную экспериментальным путем. Экспериментальная величина не может быть очень неправильной, т-к в литературе мы находим: нормальный пентаканзан мол. вес 352 /C₂₅H₅₂/, точка плавления 53,8 - 54.^o

Наш грозненский парафин - молекулярный вес 347, точка плавления = 54.^o.

Парафин с молекулярным весом 347 будет иметь в качестве монохлоридов содержание хлора 9,3% и в качестве дихлоридов содержание хлора - 16,9%.

Из этих соображений мы выводим, что основная масса 13% хлорированного парафина состоит из дихлоридов и что по всей вероятности хлорирование парафина протекает с непосредственным образованием дихлоридов, без промежуточного образования монохлоридов. Далее, мы принуждены придти к заключению, что парафлюу является конденсацией продукта парафинового дихлорида и нафталина, а не монохлорида и нафталина, как это предполагал Дэвис *loc. cit*

Элементарный анализ парафлюу дает следующие цифры:

Cl	= 0,0%
C	= 87,5%
H	= 12,04%

молекулярный вес = 884 - 891

Если молекула парафлюу состояла бы из одного нафталинового кольца и двух парафиновых боковых цепей со средним молекулярным весом 347, то средний молекулярный вес молекулы парафлюу составил бы 820, эмпирическая формула C₆₀H₁₀₀, обуславливающая отношения C/H = 7,2.

По анализам мы устанавливаем молекулярный вес от 884 до 891 - $C/H = 7,32$.

Мы можем рассматривать экспериментально найденное отношение C/H , как несколько ошибочное.

Однако, мы не склонны рассматривать как слишком ошибочные экспериментально найденные величины молекулярного веса. Наоборот, мы предполагаем, боковые цепи молекулы параффу состоят из более, чем 25 атомов углерода каждая. Это положение подтверждается той предпосылкой что во время перегонки, продукт конденсации масляной молекулы, имеющие боковые цепи с меньшим количеством атомов углерода, чем 25, входят в дистиллаты, и остаток состоит из молекулы более длинными боковыми цепями, что обуславливает по существу фракционирование парафина хотя бы в связанном состоянии.

О. Гейман /Аз. Нефт. Хоз-во 1938 г. март, № 3 стр 66/ на основе приведенного нами американского патента "*St. oil*" за № 1815022" была детально проработана методика получения параффу.

Автор изучал:

1. Влияние глубины хлорирования,
2. Продолжительность реакции конденсации,
3. Температуры отгона парафина,
4. Условия отгона парафина,
5. Влияние качества применяемого растворителя.

Влияние продолжительности реакции конденсации приводится в таблице № 4.

М а с л а	Темпера- тура за- стывания масла °С	Температура застывания масла в смеси с парафлюу при продолжительной конденса- ции.					
		2 час.	4 час.	8 час.	12 ч.	18 ч.	24 ч.
Машинное Э ₅₀ =6,89	-9	-20	-20	-	-	-	-
Цилиндров. Э ₁₀₀ =2,14	+1	-20	-20	-12	-10	+10	+10
Автол Э ₁₀₀ =2,5	+5	-17	-17	-0	+2	+4	+4
Вапор Э ₁₀₀ =3,45	+16	+16	+6	+13	+13	+13	+16
Цилиндр. "З" Э ₁₀₀ =3,98	+3	-8	-8	0	+3	+3	+3
То же Э ₁₀₀ =3,11	+13	-3	-3	+8	+13	+13	+12

Парафлюу вводился в количестве 1% на масло. Из данных, приведенных в этой таблице, можно сделать вывод, что с увеличением продолжительности реакции конденсации при данных температурах, активность полученного препарата ухудшается. Полученный автором парафлюу вводился в количестве 1% в различные сорта бакинских смазочных масел, причем были получены ниже помещенные результаты:

Т А Б Е Л И Ц А № 5

М а с л а	Т-ра за- стыван. °С.	Температура застывания в смеси с па- рафлюу /отгон парафина до <u>т-ры</u>			
		300°	340°	360°	380°
Машинное Э ₅₀ =6,89	-9	-20	-20	-20	-20
Цилин. Э ₁₀₀ =2,14	+1	-20	-20	-20	-20
Автол Э ₁₀₀ =2,5	+5	-16	-17	-17	-17
Цилин. "З" Э ₁₀₀ =3,11	+13	-3	-3	-3	-3

Данные таблицы № 5 говорят о том, что нет необходимости подвергать продукт действию столь высоких температур, /360-380/ тем более, что как это будет видно дальше, выход парафлюу значительно возрастает, если отгон парафина проводить не до 380°, а до 300°С.

Влияние глубины хлорирования парафина на качество получаемого парафлюу приводится в таблице № 6.-

М а с л а	Температ. застыван. °С.	Температура застывания масла в смеси с парафлюу		
		-12%	-18%	-22%
Машинное Э ₅₀ =6,89	-7 -9 +3	-20 своб.	-	-
Цилинд. Э ₁₀₀ =2,14	+1	-20 своб.	-17 -19	-15 -11
Вапор Э ₁₀₀ =3,45	+18 +15	+8 +6	+13 +11	+18 +16
Цилин. "З" Э ₁₀₀ =3,11	+15 +13	-1 -3	+13 +11	+13 +11

Проведенные опыты показали, что изменение продолжительности реакции конденсации в сторону ~~увеличения~~ увеличения периода конденсации, а также увеличение содержания хлора в хлорированном парафине / при одинаковой продолжительности реакции конденсации / ведет к получению продукта конденсации с менее активными свойствами, понижает температуру застывания.

Влияние глубины отгона на выхода парафлюу.-

Во всех выше приведенных опытах соотношения реагентов оставались постоянными.

I. 100 частей хлорированного парафина,

Подное число 3,73
Застывание +18°С..

Действие парафлору на масла из нефтей смешанного и парафинистого основания.

С целью выяснения вопроса о том, на каких маслах действие препарата наиболее эффективно и имеется ли возможность получения смазочных масел с низким застыванием из нефтей парафинистого основания без процесса депарафинизации, был испытан парафлору на ряде масел, как из нефтей смешанного основания, так и парафинистого сырья. Результаты испытания приводятся в ниже приведенной таблице № 7.

Масла из нефтей смешанного основания.

М а с л а	Вязкость	Т-ра за- стывания масла	Застывание масла в сме- си с парафлору. °С.
Машинное	$\eta_{50} = 6,89$	-11 дв. - 9 заст.	-36 дв. -39 заст.
Цилиндрогсе ^x	$\eta_{100} = 2,14$	+ 3 движ. + 1 заст.	-28 дв. -30 заст.
А в т о л	$\eta_{100} = 2,5$	+7 движ. +5 заст.	-15 движ. -17 заст.
Цилиндровое ^{xx}	$\eta_{100} = 3,98$ $\eta_{100} = 3,11$	+5 движ. +3 заст. +15 движ. +13 заст.	- 6 движ. - 8 заст. - 1 движ. - 4 заст.
В а п о р ^{xxx}	$\eta_{100} = 3,45$	+18 движ. +16 заст.	+ 8 движ. + 6 заст.

x. Содержание парафина - 1,19% нп. 50°С. К.П. 52,10°С.
xx. Содержание парафина - 4,35% нп. 51,0°С. К.П. 54,2°С.
xxx. Содержание парафина - 4,36%

Парафлюу вводится в количестве 1%.

В то время, как температура застывания масел из неф-
тей смешанного основания после введения парафлюу значи-
тельно снижается / см. таб. № 8/, депрессия температуры
застывания в маслах парафинистого основания незначительна.

В результате можно прийти к выводу, что замерзание
более вязких масел исправляется меньше, чем ~~более~~ ^{менее} вязких.

Зависимость снижения температуры застывания от процента
введенного парафлюу.

Выяснение изменения температуры застывания от увели-
чения процента вводимого парафлюу в различные образцы мас-
ла / см. ниже помещенную таблицу/.

ТАБЛИЦА № 8.-

М а с л а	Темпе- р. застыван.	Температура застывания в смеси с парафлюу °С.		
		0,5%	1%	1,5%
Машинное Э ₅₀ = 6,89	-9	-33	-35	-36
Цилиндровое Э ₁₀₀ = 2,14	-1	-23	-26	-28
Цилиндровое "3" Э ₁₀₀ = 3,11	+13	+5	- 4	- 5

Таким образом, при присадке к маслам /нефтепродук-
там/ парафлюу уже сравнительно незначительное количество
его производит большой эффект в отношении снижения темпе-
туры застывания.



F - 3213

В результате своего исследования автор приходит к следующим основным выводам:

Говорить о применении препарата, как о способе освобождения от депарафинизации смазочных масел, получаемых из парафинистого сырья не приходится, т-к испытание парафлюу, проведенное на маслах из парафинистого сырья, как недепарафинизированного, так и частично депарафинизированного показали, что температура застывания этих масел изменялась в сторону понижения очень незначительно.

Применение парафлюу в маслах ~~нафтеного~~⁶⁰ и смешанного основания содержащих парафин в пределах от I до 4% достигает значительно больший эффект.

В отношении производства и применения выводы сводятся к следующему:

1. Для получения парафлюу наибольшей активности при вес хлора при хлорировании парафина должен быть равен 12-13%. Более высокое содержание хлора в хлорированном парафине ухудшает качество парафлюу.

2. Продолжительность реакции конденсации 2 часа при температуре 65-95°C.

3. Отгон растворителя, как и невошедшего в конденсацию парафина, возможен не только в вакууме, как это рекомендуется патентом, но и посредством перегретого водяного пара.

4. Растворитель существенной роли в реакции конденсации не играет и может быть применен без особой глубокой очистки.

5. Депрессия температуры застывания масел после добавки препарата зависит, повидимому, от качества и строения содержащегося в масле парафина /церезина/ и от вязкости данного продукта.

6. Действие парафлюу - явление не временного характера, т-к компаундированные им масла при повторном испытании / через год/ имеют ту же температуру застывания, как и непосредственно после введения парафлюу.

7. Основные качества масла, за исключением температуры застывания, после введения парафлюу существенно не изменяются.

По вопросу *химизма* получения парафлюу имеется работа К.Лихущина и С. Шхиян / тема № 5 Аз.НИИ/.^х В этой работе авторы ставят следующие вопросы:

1. Получение наиболее активного препарата парафлюу в зависимости от молекулярного веса парафина, применяемого в синтезе парафлюу.

2. Выяснение вероятной схемы строения получаемого препарата.

3. Установление влияния применяемого ароматического углеводорода на выхода и качества парафлюу.

Для выявления влияния молекулярного веса хлорируемого парафина на качества парафлюу авторам необходимо было иметь парафин с различной температурой плавления.

х/. Аз.НИИ. Отчет за 1935-1936 гг. К.Лихущина и С.Шхиян /тема № 5/.

С этой целью грозненский парафин с температурой плавления 54° подвергался фракционировке на однометровой колонне Баджера при вакууме 3 м/м остаточного давления. Из полученных на I м. колонке вакуумной фракции были выделены для работы одна фракция выкипающая в пределах $181-190^{\circ}\text{C}$. Т. плавления 43° и другая выкипающая в пределах $249-265^{\circ}\text{C}$. Т. плавления 63° .

Таким образом, для синтеза парафлюу авторами были применены 3 образца парафина с Т. плавления 63 , 54 и 44 градусов.

Для парафинов с плавлением 63° и 54° были определены молекулярные веса ~~буллиоскопическим~~ методом.

Молекулярный вес парафина с плавлением 63° получен = 450, а молекулярный вес парафина с плавлением 54° получился 425. Поскольку помимо выявления величины молекулы парафина на эффективность полученного препарата стояла задача выяснения вероятной схемы строения парафлюу, необходимо было провести хотя бы один опыт приготовления препарата, исходя из индивидуального парафинового углеводорода, а не из смеси, которую представляют собою полученные авторами фракции товарного парафина. Авторы избрали в качестве индивидуального углеводорода нормальный гептан следующих качеств: $D_{20}^{20} + 0,683$; $n_D^{20} - 1,3860$.

Таким образом, для синтеза парафлюу имелись для сравнения парафины с Т. плавления - 63 , 54 , 44° и нормальный гептан.

Хлорирование всех образцов ~~поли~~^{поли} при $T. 18-20^{\circ}$ до привеса Cl - в 12%. Гептан хлорировали при $T. 18-20^{\circ}$ до привеса 35% Cl , считая из расчета одной молекулы хлора на одну молекулу гептана. Затем, полученные образцы хлорированных парафинов и гептана подвергались реакции конденсации с нафталином в присутствии безводного хлористого алюминия. В качестве растворителя был взят керосин, имеющий н.к. 165° и к.к. - 328° . Для опытов с гептаном в качестве растворителя был взят бензин "Калоша". Отгонку растворителя вели в последнем случае до температуры 150° . Сводки результатов получения парафлю и его качества для всех образцов парафинов приводятся в таблице № 9. /см. стр. 22/.

Из приведенного видно, что чем выше температура плавления хлорируемого парафина, тем активнее получается препарат, получающийся при конденсации его с нафталином.

Так, при прибавке 0,2% парафлю приготовленного из парафина с температурой плавления 63° , депрессия температур застывания масла равна 23° , тогда как тот же процент парафлю, приготовленного из парафина с температурой плавления 44° понижает температуру застывания масла на 15° .

Особенно сказывается влияние длины цепи углеводорода при прибавке 1% парафлю, приготовленного на гептане и тому же автолу. При этом, температура застывания масла снижается на 7° . Выход парафлю при получении его

Наименование компо- нентов и их соотношен.	Условия опыта	Выход параф. на хлор- риров: параф.	Качества параф. лоу	Застывание автола с застыв. +5 после прибавки к нему па- раф. лоу
180 гр. хлориров. высоко плавленного парафина / т.п. 630 / + 20 гр. нафталина	2 часа при Т - 65° са при Т - 95°	39,52%	Удельн. Средн. Элемент. вес при молек. состав 15	Пробавка параф. лоу в 1% 0,5% 0,2%
180 гр. хлориров. парафина Т. пл. 63 + 20 гр. нафта лина	Условия те же	52,70%	0,9210 1000 Н=12,39 С=86,61 Золь=0,37 99,57	-20 д. -24 ч. д. -15 - 18
180 гр. хлориров. пара- фина Т. пл. 54 + 20 гр. нафталина	те же	47,2%	0,9182	-20 д. -24 ч. д. -19 дв.
180 гр. хлориров. парафи на Т. пл. + 244 + 20 гр. нафталина	те же	27,8%	0,9206 Н=12,46 С=86,78 Золь - 0,74 99,98	-20 д. -23 д. -20 дв. - 8 - 10
180 гр. хлорир. парафина Т. пл. 44 + 20 г. нафталин	те же	35,5%	0,9259	-20 д.
180 гр. хлорир. гентана + 20 г. нафталина	Т. - 65 град. 4ч. с обр. холода.	19%	0,9472 415	0 - 2

из высокомолекулярного парафина равна 53%, для парафлю же, полученного из парафина с температурой плавления 54° , обычно равен 40-47%, а в случае применения парафина с температурой плавления 44° , выход парафлю получается около 35% / в пересчете на хлорированный парафин/. На основании молекулярных весов полученных на препаратах приготовленных из парафина с молекулярным весом 450 и 425 / а так же в данных приводимых в таблице № 9/ следует признать наиболее вероятной схемой образования молекулы парафлю в результате конденсации одной молекулы ароматического углеводорода с двумя молекулами парафинового, что в достаточной мере подтверждается и результатами элементарного анализа указанных образцов препарата.

Одним из интересующих авторов вопросов является вопрос влияния применяемого ароматического углеводорода на выхода и качества препарата - парафлю. Кроме обычно применяемого в синтезе парафлю нафталина ими были применены в работе антрацен /кальбаума/ и бензол /криоскопический/. Все опыты конденсации проводились с одним и тем же хлорированным парафином с привесом хлора 12% в условиях и соотношениях, обычно применяемых при конденсации с нафталином. Продолжительность конденсации 4 часа при температуре $65-95^{\circ}$. Реакцию конденсации антрацена и нафталина вели в открытом стакане при механическом перемешивании, с бензолом же вели конденсацию в сосуде с обратным холодильником при механическом помешивании. Растворителем служил тот же керосин. Отгонка растворителя и непрореагировавшего парафина велась при помощи перегретого пара до температуры 360° .

Полученные образцы парафлюу испытывались на том же автоле. Результаты приводятся в таблице № 10 /см. стр. 25./.

Приводимые данные показывают, что максимальный выход парафлюу получается при конденсации парафина с нафталином, эффективность же парафлюу, полученного при применении антрацена, лишь немногим отличается от обычно приготовленного на нафталине. Парафлюу полученный конденсацией парафина с бензолом дает наименьший эффект снижения температуры застывания масла.

Результаты своих исследований авторы резюмируют таким образом:

1. Активность парафлюу возрастает с увеличением молекулярного веса /длины цепи углеводорода/ применяемого парафина.

2. В случае замены нафталина в синтезе парафлюу бензолом выход и активность препарата парафлюу значительно ниже, чем при применении нафталина.

3. Применение в синтезе парафлюу антрацена дает в отношении выхода ту же картину, что и в случае бензола - выход препарата получается, примерно, вдвое меньше, чем с нафталином. Активность же полученного на антрацене парафлюу немногим отличается от обычно получаемого парафлюу на нафталине.

4. Наиболее вероятным следует признать схемы образования молекулы парафлюу в результате конденсации одной молекулы ароматического углеводорода с двумя молекулами парафинового.

Наименование компонентов и их соотношение.	Условия опыта	Выход параффоу на хлопист. парафин	Качество параффоу Уд. вес Ср. мол. вес крис.	Застывание автола застыв.+50/ после прибавки к нему параффоу
1. 180 гр. хлориров. парафина + 20 гр. бензола	T - 65° продолжительн. 4 ч.	28,3	0,9977	Прибавка параффоу в I% 0,5% 0,2%
2. 180 гр. хлориров. парафина + 20 гр. бензола	T - 65°. Продолжит - 4 ч. Опыт вели с обрат. холод.	21,7	0,8999	4-6° -10#13 5-7°
3. 180 гр. хлорирован. парафина + 40 гр. бензола	T - 65° Продолжит - 4 часа	17,8%	0,8967	Н#12,95 С-86,76 Золы нет -14d -16
4. 180 гр. хлориров. парафина + 40 гр. бензола	Те же условия опыта	-	0,8993	-11-13
5. 180 гр. хлориров. парафина + 20 гр. нафталина.	2 часа при T - 65° и 2 ч. при T - 95	47,2%	0,9182	-20° дн -19 дн
6. 180 гр. хлорирован. парафина + 20 г. антрацена	Те же условия	20%	-	-20° дн
7. 180 гр. хлориров. парафина + 20 г. антрацена	Те же условия	26%	0,9361	-20° дн -15#17

В литературе нет определенных указаний на сущность действия парафлюу, объясняющего процессы, в результате которых прибавление незначительного количества препарата достигает резкое снижение застывания масел. В данной области весьма интересны работы американского исследователя L. F. Mineska "Химическая структура смазочного масла" / хотя и не имеют прямого отношения к вопросу понижения застывания/, над качеством синтетических смазочных масел, полученных из индивидуальных углеводородов. Мы имеем возможность поместить в данном месте только небольшую часть произведенной огромной работы, а именно в части нафталиновых производных, впервые полученных автором.





На данных синтетических углеводородах авторы изучают влияние насыщенных, разветвленных боковых цепей, ненасыщенных боковых цепей и длины их на качество синтетических масел и в том числе и на их физические свойства при нормальной температуре. (см. *Тасл. № 11, стр. 27*).

Авторы резюмируют результаты своих экспериментальных работ таким образом:

Результаты наблюдений относительно физических и химических свойств углеводородов, полученных авторами, могут быть суммированы следующим образом:

I. Действие строения кольца.

а/ Для углеводородов данного молекулярного веса, чем больше сложность кольца, тем выше вязкость.

Содержание №	Структурная формула	Эмпирическая формула	Сейбрлт 100 ⁰ Ф сек	Индекс вязкости при 77 ⁰ Ф.	Вязкость при 77 ⁰ Ф.	Индекс ре-фракции при 77 ⁰ Ф	Т. пл. °C
1.	 $\begin{matrix} \text{C} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & \text{H} \\ 22 & 45 \end{matrix}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{52}$	168	144	0,8987		56-58
	 $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & \text{C} \\ 4 & 17 \end{matrix}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{52}$	169	122	0,898 ^a	1,5170	Жидкий при 200 ⁰ темп.
	 $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & \text{C} \\ 9 & 16 \end{matrix}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{50}$	152,4	116	0,9081	1,5300	9"-
	 $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & \text{C} \\ 4 & 21 \end{matrix}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{60}$	193,0	131	0,8792	1,5037	39-40

Видный при 200°

	178,0	135	0,8830	1,5128	
	190,0	129	0,9011	1,5163	"-
	271,0	109	0,8960	1,5170	\$-§
	323	107	0,8918	1,5093	"-
	291,0	117	0,8896	1,5161	Видный при 200°
	300,0	102	0,8890	1,5090	"-

б/ Восстановление ароматических соединений в соответствующие гидроароматические кольца повышают вязкость, но не отражается существенно на индексе вязкости.

2. Действие изменений относительно количеств парафиновых ароматических и нафтеновых групп внутри молекулы.

а/ Индекс вязкости данного ароматического или нафтенового углеводорода возрастает с увеличением парафиновой части угле^{водо}родов, по отношению к углеводородам нафтеновым или гидроароматическим при условии, что число цепей остается неизменным - другими словами, при условии суммарного увеличения длины молекулы.

б/ Природа циклического ядра определяет размеры влияния, которое боковая цепь может оказать на индекс вязкости данного углеводорода.

3. Действие длины боковой цепи.

а/ Длинная парафиновая боковая цепь более эффективна в своем влиянии на возрастание индекса вязкости данного углеводорода, чем соответствующее количество угле^{водо}родов, распределенных на две или большее количество боковых цепей.

б/ Вязкость возрастает с числом боковых цепей, если количество парафиновых угле^{водо}родов, связанных с данным ядром остается неизменным.

4. Влияние прямой цепи по сравнению с разветвленными цепями.

а/ Для данного количества углеродных атомов, прямые цепи оказывают большее влияние на возрастание индекса

вязкости, чем цепи разветвленные.

б/ Действие разветвленных цепей на вязкость неопределенно, они могут или слегка увеличивать ее или слегка уменьшать.

5. Влияние местоположения боковой цепи в ядре.-

а/ Вязкость, плотность и индекс рефракции; на все эти величины влияет положение боковой цепи в ядре.

б/ Индекс вязкости мало изменяется положением алифатических групп.

с/ Различие в вязкости при 100° двух изомерных /по положению боковых цепей/ может быть примерно 100%.

6. Влияние двойной связи в боковой цепи.-

а/ Олефиновая связь в боковой цепи неизменно уменьшает вязкость, но на индекс вязкости оказывает незначительное и незакономерное влияние.

7. Влияние положения циклического ядра внутри молекулы /ориентировочно/

а/ Положение ядра внутри молекулы оказывает малое влияние как на вязкость масла, так же и на индекс вязкости.

8. Влияние структуры на температуру плавления.

а/ Вообще, длинная неразветвленная цепь делает температуру плавления более высокой нежели соответствующая развет

влеченная цепь.

б/ Для углеводородов данного молекулярного веса, содержащие данное ядро, затвердевание / температура замерзания / снижается с возрастанием числа боковых цепей.

9. Действие структуры на „Condensation Carbon“

а/ Для всех изучавшихся углеводородов C-Carbon менее чем 0,1%.

До настоящего времени в литературе описаны следующие сюда относящиеся работы:

X - Изоамилнафталин, данный углеводород был получен Леоне^X при помощи реакции Фиттига, т-е действием металл. натр. на эфирный раствор моногалогенпроизводного нафталина и жирного углеводорода.

X - изоамилнафталину приписывают следующие свойства: он жидкий, т. кипения - 303° , дает соединение с пикриновой кислотой.

Затем α-амилнафталин был получен И.П. Цукервани-^{XX}
ном и И. Терентьевым действием амилгидрата на нафталин под влиянием безводного хлористого алюминия. Этот препарат имеет следующие свойства: точка кипения $302 - 303^{\circ}$, $d_{4}^{20} = 0,9751$; $n_{D}^{20} = 1,5772$. Пикрат т. плав. $110-112^{\circ}$.

β- или 1/2/ изоамилнафталин был получен Ру^{XXX} действием изоамилхлорида на нафталин под влиянием безводного хлорида алюминия.

X Beilstein Band I, Seite 574

XX ЗЖ. О.Х. Моск. VII, стр. 3-4, стр 640 (1937).

XXX Beilstein Band I, Seite 574.

того алюминия. Затем он был получен Олдо и Барабани^x действием металл. натр. на эфирный раствор монобромнафталина и изоамилбромида. Он жидкий, остается при 21° жидким, т. кип. - 288-292° /Py/ $\frac{d_4^{20}}{d_4^{20}} = 0,973$, дает соединение с пикриновой кислотой, с разбавленной азотной кислотой при 170° окисляется в β -нафтойную кислоту /Py/.

И.П. Цукерваник и И Терентьев^{xx} действием амиленгидрата на нафталин под влиянием безводного хлористого алюминия получили β -амилнафталин. (третичный).

β -амилнафталин точка кип. 287-290°, $\frac{d_4^{20}}{d_4^{20}} = 0,9751$, $n_D^{20} = 1,772$. Пикрат т.пл. 83°.

Эти же авторы при взаимодействии амиленгидрата и нафталина в присутствии безводного хлористого алюминия получили α -амилнафталин; он светложелтый, блестящие чешуйки из лигроина или спирта; т. пл. 154-155°.

Далее из работ по получению гомологов нафталина следует указать на работы американских авторов Hugel, Gerrens, Land^{xxx}. Эти авторы синтезировали углеводороды типа $C_{10}H_{14}R$ где R жирный радикал с числом углеродных атомов 6, $6/2$, $6/3$, 22, 18, $24/26$, 28 и т.д.; причем цепь приводится при одинаковом количестве углеродных атомов в виде нормального, разветвленного, насыщенного и ненасыщенного строения. Часть этих углеводородов приводятся в таблице II.

Методика получения этих углеводородов заключалась в конденсации хлорангидридов кислот с соответствующим ароматическим производным в присутствии хлористого алюминия.

Gazz. Chem. Ital. 20, 719 (1881).

Chem. Industrie, 26, 1982 (1922);

M. O. X. 7, 640 (1937).

Ann. Combustibles liquides, 8, 681 (1933).

Ind. Eng. Chem. vol 28, 920 (1936);

Полученные таким образом кетоны восстанавливались в соответствующие углеводороды по видоизмененному методу Селменшана. Если была желательна разветвленная цепь, кетоны обрабатывались реактивом Гриньяра, получившиеся спирты превращались в олефины и последние восстанавливались в насыщенные углеводороды или же в гидроароматические производные.

Изложенная выше литература получения "парафлюу" свидетельствует, что строение данного препарата еще не достаточно выяснено. Еще менее выяснена роль отдельных компонентов, составляющих "парафлюу" в достижении эффекта снижения застывания нефтяных масел.

Чтобы подойти ближе к пониманию данного явления, нам казалось правильным изучить влияние удлинения жирных цепей у нафталинового ядра, причем должно быть прослежено влияние как нормальной, так же изоструктуры их.

Принимая во внимание, что трудности при изучении "парафлюу" кроются главным образом в неиндивидуальности состава входящего в реакцию с нафталином парафина, задачей моей был синтез ряда индивидуально чистых соединений нафталина с боковыми жирными цепями различной длины.

Нафтилирование парафина, т-е углеводородов типа $C_{10}H_7R$, где R жирный радикал с числом углеродных атомов 5 и выше, изучены еще совершенно недостаточно, так-как про синтезировано до сих пор еще совершенно незначительное количество предсавителей углеводородов этого типа.

Между тем, исследование этих углеводородов несомненно представляет также значительный практический интерес при выяснении на индивидуальных углеводородах важнейших качественных параметров дизельных топлив и смазочных масел.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в синтезе ряда углеводородов типа $C_{10}H_{22}$ с боковыми цепями различной длины и в оценке того, в какой мере длина жирного радикала отражается на способности синтетического углеводорода ^{снизить} ~~вызвать~~ температуру застывания нефтяных смазочных масел, изучение некоторых их свойств и выяснение структуры полученных углеводородов. Синтезированы α и β -изоамилнафталин, ди-изоамилнафталин, n -ди- β -децилнафталин, n -ди-гептилнафталин, α -ди- β - t -додецилнафталин, α -ди- β - t -додецилнафталин, α -ди- β - t -додецилнафталин, α -ди- β - t -эйкозилнафталин и ди- t -эйкозилнафталин.

Описание получения и изучения влияния длины боковых цепей синтезированных углеводородов на понижающий замерзание масел эффект является предметом ниже приводимой экспериментальной части диссертации.

Прежде чем приступить к изложению экспериментальной части работы, остановлюсь на вопросе о растворителе и катализаторе, которые необходимы для проведения синтеза выше приведенных углеводородов.

Растворители играют большую роль в реакции Фриделя-Крафтса. Они влияют на выход, продолжительность конденсации реагирующих веществ и температуру окончания реакции. Например, конденсация метилнафтилкетона из нафталина и хлористого ацетила заканчивается в продолжительности реакции в 6-10 час. при температуре 10-13° и при молекулярных соотношениях реагирующих веществ в растворе бензина: Получается выход метилнафтилкетона 43,5% теоретического. В нитробензоле реакция идет энергично при температуре в 6-10° и конденсация заканчивается в 2 ч. 20 мин. с выходом 90% теоретического.

Уже давно установлено, что в бензине образуется смесь α - и β - изомеров метилнафтилкетона, в бензоле исключительно α - /альфа/ изомер/ и в нитробензоле главным образом образуется β - /бета/ изомер; причем в бензине образуется приблизительно в равных количествах α - и β - изомер ~~61~~ метилнафтилкетона.

Из этого примера понятно, ~~что растворители~~ какую роль играют в реакции Фриделя-Крафтса *растворители*.

Растворители для реакции Фриделя-Крафтса обыкновенно употребляются: бензин, бензол, хлорбензол, нитробензол, сероуглерод, петролейный эфир, керосин и др. Наиболее благоприятными считаются бензол, бензин, ввиду того, что эти растворители дают хороший выход и получаемый продукт бывает без примеси других веществ. Однако, роль растворителей еще окончательно не выяснена.

Из перечисленных растворителей я сначала применил керосин и провел опыт. Реакция в керосине идет, но продукт конденсации не удалось отделить от керосина потому, что получаемое вещество отгоняется водяным паром совместно с керосином. По указанной причине керосин был заменен бензином.

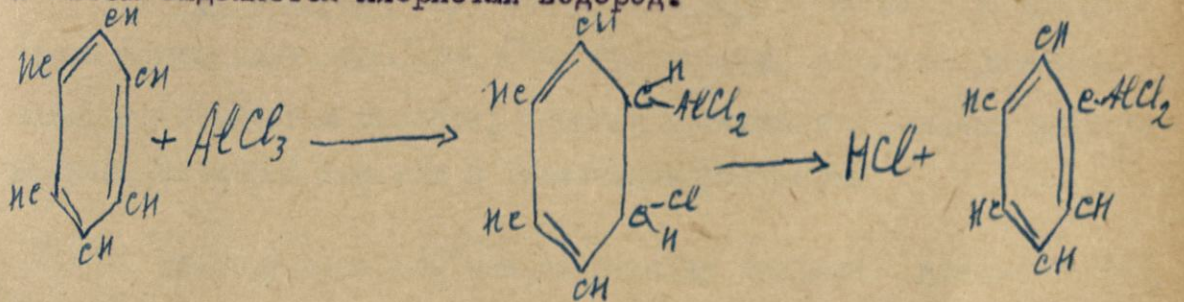
В опыте с керосином в виде растворителя было установлено, что реакция конденсации изоамилбромида и нафталина заканчивается при 100° , почему следовало взять бензин, имеющий начало кипения выше 100° .

Исходя из этого, я бензин перегнал и собрал фракцию от 110 до 150° ; так что начало температуры кипения растворителя была выше той температуры, при которой заканчивается реакция. Если точка кипения растворителя ниже или же равна температуре на которой заканчивается конденсация, реакция не дойдет до конца и при отгоне растворителя будут улетать не вступившие в реакцию реагирующие вещества и отчасти продукт конденсации, так, что в результате трудно будет установить процент получаемого вещества. Для приготовления растворителя я брал фракцию от 110 до 150° бензина. Очистил ее 20% - конц. H_2SO_4 (серной кислотой /96%/), промывал водой несколько раз и нейтрализовал 6%-ным раствором $NaOH$ / до появления окрашивания фенолфталеина/. Затем, очищенный бензин опять промывал водой несколько раз, оставил одни сутки с хлористым кальцием и перегнал над $CaCl_2$. В заключение сушил металлическим натрием.

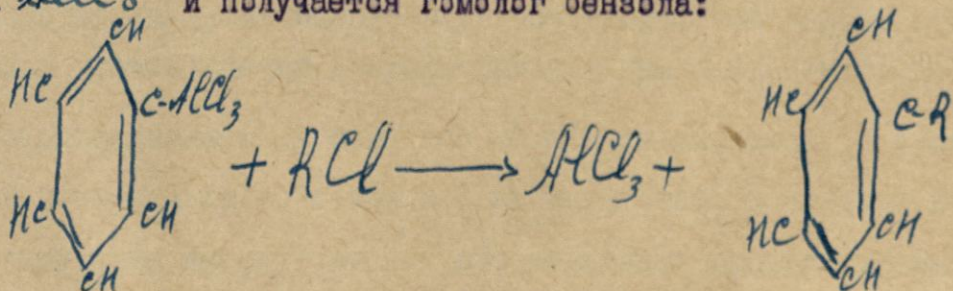
Роль катализатора.

Реакция Фриделя-Крафтса протекает весьма различным образом, почему о механизме этой реакции существуют различные мнения. Так, например, для начала реакции иногда необ-

ходимо лишь небольшое количество хлористого алюминия, чтобы реакция началась. И наоборот, в других случаях для того, чтобы начались реакции на моль, реагирующего вещества необходимо по крайней мере 1 моль $AlCl_3$. Тезеке на основании своих опытов реакцию рассматривает, как каталитическую / катализатор $AlCl_3$ /. И на самом деле, когда требуется много хлористого алюминия, образуется соединение между $AlCl_3$ и реагирующими веществами, вследствие этого большая часть катализатора становится недействительной. Отсюда понятно, что в действительности реакция идет через промежуточные стадии. как например, возможно ²⁰ хода реакции, можно привести следующий пример: при действии галогенопроизводного жирного ряда под влиянием безводного хлористого алюминия, вначале хлористый алюминий присоединяется к бензолу и затем выделяется хлористый водород:



и галогенопроизводные, вступая в реакцию радикал, обменивается на $AlCl_3$ и получается гомолог бензола:



Реакция Фриделя-Крафтса обыкновенно не останавливается на введении в бензольное ядро одного углеводородного радикала, а вводится во второй, третий и т.д. так, что обыкновенно получается смесь гомологов. например, можно привести следующее: при избыточном количестве хлористого металла ^{или} конечным продуктом является

гекса^мэтилбензол: $C_6(C_2H_5)_6$.

Реакция является обратимой, так что из высших гомологов могут получаться высшие и наоборот. вследствие чего, например, при действии хлористого алюминия на толуол могут образовываться с одной стороны бензол, с другой стороны ксилолы и ^{высшие} гомологи бензила.

Г. Густавсон раз'яснил роль катализатора $AlCl_3$. по его мнению, углеводород соединяясь с $AlCl_3$, образует непрочное промежуточное соединение, которое затем легко реагирует с галлогенопроизводными. на основании термического анализа В. Меньшуткине отрицает возможности образования таких соединений.

Цитро и Леоне при действии C_6H_5I на Al в присутствии эфира получили $C_6H_5AlI_2$ при помощи которого синтезировали ряд гомологов бензола; реакция протекает с сильным разогреванием, спокойно шла она в бензольном растворе.

Поэтому автор об'ясняет реакцию Фриделя - крафтса с $AlCl_3$ образованием промежуточного соединения с формулой $C_6H_5AlCl_2$.

Шааршмид считает, что хлористый алюминий повышает реакционную способность ароматического углеводорода, т-е делает его способным к присоединению хлорангидрида и др. соединений. Эта способность заключается в том, что $AlCl_3$ связывается с углеводородом посредством побочных его валентностей, а главные валентности при этом активируются и обуславливают присоединение хлорангидрида.

образуемый промежуточный продукт неустойчиво, выделяет HCl , вследствие этого валентная система углеводорода опять восстанавливается, хлористый алюминий ^{регенерируется} реагируется и таким образом получается процесс каталитический. вообще механизм действия хлористого алюминия еще не совсем выяснен.

коснемся вкратце методики проведения нафтилирования парафинов, мною примененной и соотношения реагирующих веществ.

Условием ведения реакции является следующее: реакция ведется при постоянном помешивании. Для окончания ее колба нагревается на водяной бане в пределах 45-100° и продолжительности нагревания от 6 до 7 часов. Колба снабжается мешалкой и обратным холодильником. Холодильник соединяется с хлоркальциевой трубкой. Как видно, для реакции сложной аппаратуры не требуется. Аппаратами служили: обыкновенная круглодонная колба, обратный холодильник и мешалка.

Имея ввиду получение моноалкилнафталина, реагирующие вещества были взяты в эквимолекулярном соотношении, что касается количества хлористого алюминия, то следует сказать, что в литературе имеется указание о том, что количество *AlCl₃* берется очень небольшое: 0,2 - 0,5 грамм молекулы на один грамм молекул галогенпроизводного углеводорода. Но если брать даже 0,5 грамм молекулы на одну грамм-молекулу реагирующих веществ, то получается малый выход. Например, первый раз я брал 0,5 г/м. *AlCl₃* на одну г/м изоамилбромида - выход был 23,6% от теоретического.

Ввиду малого выхода, второй раз я брал в эквимолекулярном соотношении реагирующие вещества и катализатор, выход составил 37,2% от теоретического по изоамилбромиду. Следовательно, для данной реакции *AlCl₃* следует взять не 0,2 - 0,3, а грамм-моль *AlCl₃* на грамм-молекулу изоамилбромида. Цукерваник и Вихрова выяснили, что для конденсации первичных спиртов с бензолом и толуолом необходимо применять большой избыток / 1,2 - 2/ моль, на моль спирта / для конденсации вторичных спиртов достаточно 1 моль на 1 моль спирта, а третичные спирты

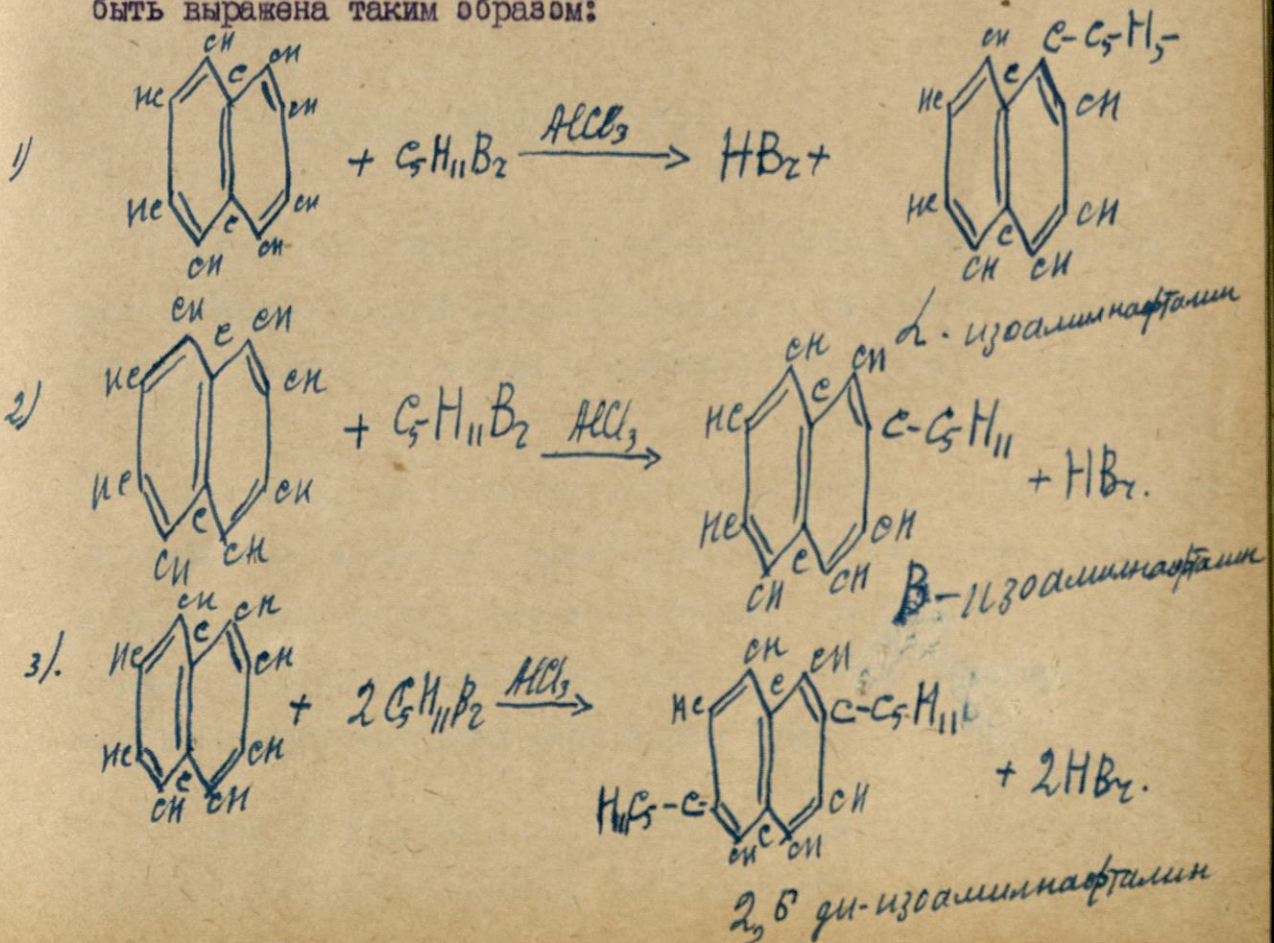
требуют $\frac{1}{2}$ моли на моль спирта.

Этот вопрос, почему разные вещества требуют разные количества $AlCl_3$, еще не выяснен окончательно, но существуют разные мнения, которые были приведены нами при выяснении роли катализатора.

Можно было предполагать, что действием изоамилбромида на нафталин под влиянием хлористого алюминия получается 1- α - или же 2 β - моноизоамилнафталин.

Но свойства полученного вещества не совсем подходят к свойствам ни α - , ни β - изоамилнафталина, так что полученное вещество не является чистым индивидуальным моноизоамилнафталеном, а смесью изомеров α и β - моно и диизоамилнафталина.

Имея ввиду получение α - и β моно-изомеров и диизоамилнафталина реакция между изоамилбромидом и нафталином может быть выражена таким образом:



Таким образом можно написать реакции взаимодействия гептилбромида, децилбромида, додецилхлорида и эйкозинхлорида с нафталином.

Хороший результат опыта зависит от высокого качества и количества хлористого алюминия, который применяется в качестве катализатора, с одной стороны, сухости реагирующих веществ и растворителя с другой стороны и еще степени перемешивания, которое постоянно требуется для этой реакции.

Перемешивание производилось посредством мешалки, которую я вращал от руки, почему перемешивание было непостоянно. Благодаря этому выход был мал. В следующих опытах перемешивание производилось посредством электрического моторчика. Оно было непрерывным и выход был большой по сравнению с предыдущим опытом. Все это будет приведено в экспериментальной части, а потому здесь цифровые данные не буду приводить.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.-

Прежде чем приступить к основной работе нужно было получить в первую очередь изоамилбромид, т-к он является одним из объектов работы, не мешает остановиться на его получении.

Известно, что галогенопроизводные углеводов получают различными способами. Однако, я остановлюсь на тех, которые были использованы для получения изоамилбромида. Одним из способов его получения является действие 60% бромистоводородной кислоты на свежеперегнанный изоамиловый спирт.

Смесь из 210 гр. 60%-й бромистоводородной кислоты и 70 гр. изоамилового спирта налита в круглодонную колбу, колба соедине-

на с горизонтальным холодильником.

Колба сначала медленно, после выделения бромистого изоамила, равномерно нагревалась на песчаной бане. К холодильнику был присоединен фэрштас. Его конец был опущен в холодную воду налитую в приемник. Таким образом дестилат собрался под водой. При 104 - 105° начинается выделение бесцветной масляобразной жидкости.

Когда температура доходит до 124°, прекращается выделение этой жидкости.

Дестилат взбалтывается несколько раз с водой в делительной воронке, дается отстоя нижнему слою. $C_5H_{11}Br$ вследствие высокого удельного веса собирается на дне воронки, потом спускается в другой сосуд.

Таким образом, отделенный от воды изоамилбромид высушивается хлористым кальцием и перегоняется над $CaCl_2$ с термометром на песчаной бане.

Температура кипения 117 - 119°C.

Выход 108 г. т.е 90% от теоретического.

Реакция между изоамиловым спиртом и бромистоводородной кислотой может быть выражена следующим образом:

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{OH} \\
 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{Br} + \text{H}_2\text{O} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

Изоамилбромид был получен мною следующим образом:

В круглодонную колбу налил 140 г. концен. H_2SO_4 и при постоянном помешивании, не охлаждая, быстро приливал к ней 88 г. изоамилового спирта. Охлаждая теплую смесь до комнатной температуры, осторожно прибавляя к ней при постоянном охлаждении 100 г. воды и после этого 178 г. тонко измельченного бром-

мистого калия.

Реакционную смесь перегонял затем на слишком медленно на песчаной бане. Таким путем получается только бромистый этил.

При взаимодействии конц. H_2SO_4 , бромистого калия и изоамилового спирта происходит реакция: $H_2SO_4 + KB_2 \rightarrow HB_2 + KHSO_4$ или $2KB_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HB_2 + K_2SO_4$; $CH_3-CH-CH_2CH_2O + H_2 \rightarrow H_2O + CH_3-CH-CH_2CH_2B_2$.

Выход - 124,5 г. т.е 86% от теоретического.

действие изоамилбромида на нафталин под влиянием безводного хлористого алюминия.-

1. О П Ы Т: в сухую круглодонную колбу налил 500 гр. очищенного сухого бензина с пределами кипения 110 - 150°, в нем при взбалтывании растворил 25,6 г. нафталина, к раствору прибавил 30 г. изоамилбромида, в смесь вносил в 4-х приемах в течение 30 мин. при постоянном взбалтывании истертого в горячей ступке 13,35 г. безводного хлористого алюминия; колбу закрыл пробкой с двумя отверстиями, через одно вставил обратный холодильник, а через другое мешалку. при внесении последней порции температура содержимого колбы поднимается до 44° и наблюдается заметное выделение HBr и содержимое колбы становится темно-коричневого цвета. Для окончания реакции колбу нагревал на водяной бане от 45 до 100°, при продолжительности нагревания - 6 часов.

окончание реакции узнается по прекращению выделения HBr . После окончания реакции нагревание прекращается, и колба оставляется с содержимым некоторое время для охлаждения.

В этой реакции часть реагирующих веществ осмолется и

смола осаждается на дне и стенках колбы, а прозрачный раствор находится над смолой.

Прозрачный раствор, состоящий из продукта конденсации и растворителя, выливал в другой сосуд, а оставшееся в колбе комплексное соединение разлагал водой, в результате чего кроме смолы и белого осадка ничего не оказалось. Отсюда я сделал вывод, что продукт конденсации перешел в растворитель, что на самом деле и оказалось. Данный раствор для удаления *AlCl₃* промывал водой несколько раз, отделил воду в делительной воронке и отгонял растворитель от продукта конденсации на песчаной бане до 160°. При этом заметил, что температура от 160° сразу поднимается до 200° и при этой температуре начинает перегоняться непрореагировавший нефталин. Когда температура доходит до 225°, прекращается выделение нефталлина и температура опять быстро поднимается до 260-265°. При этой температуре начинает гнаться какая то жидкость до 300°. Этой жидкости перегоняется несколько граммов и температура останавливается на 303° и дальше не поднимается.

Оставшееся в колбе вещество, которое не перегоняется выше 303°, перегонял под уменьшенным давлением. Таким образом было получено: вещество фракции до 303° - 5,2 г. и фракции 303-350° 4,2 гр., т-е всего получено 9,4 гр. вещества, что составляет 23,6% по изоамилбромиду.

И. О. И. Н. Т.: 25,6 нефталлина, 32,2 г. изоамилбромид^{цетого} и растворителя бензина 500 г., хлор^{ид} алюминия я брал 26.70 г т-е грамм-моль катализатора на грамм-моль реагирующего вещества. Реакция велась таким образом, как в предыдущем опыте с продолжительностью реакции 6 час. Выход 15,93 г., т-е 37,2% от теоретического.

III. О П Ы Т: 38 г. нафталина, 45,3 г. изоамилброма, 750 г. растворителя и 40,5 г. $AlCl_3$, т-е соотношение такое же, как и во втором опыте, продолжительность реакции 7 час. и перемешивание было с ^{перерывом} перерывом; при этом выход понизился до 28,3% от теоретического.

IV. О П Ы Т: Соотношение реагирующих веществ, катализатора, растворителя и продолжительность реакции те-же, что и во втором и третьем опытах, но перемешивание было постоянным. Выход - 37,7%.

V. О П Ы Т: Соотношение реагирующих веществ, катализатора, растворителя и продолжительность те же, что и в предыдущих опытах / за исключением первого опыта, но до этого опыта перемешивание производилось вручную, а в этом опыте перемешивание производилось мешалкой, приводимой во вращение электрическим моторчиком; выход - 56,2% теоретического. Такие опыты были проделаны несколько раз и перемешивание производилось мешалкой, приводимой в движение электрическим моторчиком и выход выражался всегда в 50-55% теоретического.

Многю полученное действием бромистого изоамила на нафталин под влиянием безводного хлористого алюминия вещества, имеет следующие свойства:

Начало кипения 276° ; конец кипения 350° . Представляет собой жидкость, фракция до 303° бесцветная, а выше 303° - желтоватого цвета; обладает своеобразным запахом, напоминающим смазочные нефтяные масла, остается жидкой при 21° , отгоняется водяным паром; растворимо хорошо в эфире, бензине, керосине, бензоле и др. органических растворителях, не-растворим в воде.

Хорошо смешивается с нефтяным смазочным маслом. Фракцию выше 303° сперва я перегонял под уменьшенным давлением: , начало перегонки при 16 м.м. давления при 170°С; наконец перегонки при 5 м.м. давления при 235°. при вторичной перегонке на открытом огне собраны следующие фракции:

1-я от 304 до 320; 15 г.

II-я от 320 до 335; 10,6 г.

III-я от 335 до 350; 6,3 г.

а фракции до 303° получено 29,2 г.

Все фракции были охлаждены до 21°, только последняя фракция немного загустела, но никаких кристаллов не обнаружено и выпадения твердого вещества не было. Для определения удельного веса были взяты

фракции т.к. до 303°; т.к. от 304 до 320°; т.к. от 320 до 335°.

Фракция т.к. до 303° вес воды при 0° : 9,7509 г.

вес вещества " 0° : 9,4984 г.

" " " 20° : 9,2942 г.

$D_0^0 - 0,9879$; $D_0^{20} - 0,9698$.

Фракция т.к. от 304 до 320°; вес воды при 0° : 9,7667 г.

" вещества " 0° : 9,8540 г.

" " " 20° : 9,7394 г.

$D_0^0 - 1,009$; $D_0^{20} - 0,997$.

Фракция т.к. от 320 до 335°; вес воды при 0° : 9,8470 г.

" вещества " 0° : 10,0420 г.

" " " 20° : 9,9052 г.

$D_0^0 - 1,019$; $D_0^{20} - 1,003$.

Анализ фракции: т.к. до 303° - 0,1825 г.веш.: 0,6075 г. CO₂
0,1489 г. H₂O

$C_{15}H_{18}$ найдено % : C 90,784; H 9,102
 Вычислено % : C 90,909; H 9,091

Фракции: т.к. от 304 до 320 - 0,1785 г. веш. 0,5851 г. CO_2
 0,1658 г. H_2O .

$C_{20}H_{28}$ найдено % : C 89,396; H 10,39
 Вычислено % : C 89,55; H 10,45

Действие полученного вещества на смазочное масло.-

Прибавка 1% вещества из средней фракции т.к. 320 & 335° понижает температуру застывания до -15°, тогда как само масло так называемое "автал 18" застывает при -9°.

Аналогично, прибавка 1% парафлау - производит температуру застывания при -23°.

Полученное мною вещество хорошо нитруется при комнатной температуре конц. азотной кислотой, но для окончания реакции нужно слабо нагревать на водяной бане. Обыкновенной азотной кислотой нитрование идет при продолжительном нагревании на водяной бане.

нитросоединение представляет липкую массу, обладает своеобразным, приятным запахом, оранжевого цвета, не кристаллизуется из эфира и спирта; при долгом стоянии в открытом сосуде не подвергается действию кислорода воздуха и остается без заметного изменения.

при действии брома при комнатной температуре на полученное вещество происходит бромирование с обильным выделением

НВ. Реакция бромирования так энергично идет, что приходилось охлаждать.

Бромпроизводное - липкая масса, желто-коричневого цвета, обладает своеобразным приятным, но немного резким запахом.

Серная
редная кислота уд. веса 1.84 при нагревании действует на полученное мною вещество с выделением сернистого газа и при этом происходит обугливание.

При комнатной температуре серная кислота, действуя на этот гомолог нафталина, производит сульфирование. Продукт сульфирования я выливал в воду, причем в воде образуется белый осадок.

нитросоединение, бромпроизводное и сульфосоединение этого гомолога нафталина мною ближе не исследовались.

Фракция до 303° с пикриновой кислотой дает кристаллический *пикрат* с температурой плавления $104-107^{\circ}$, а фракция выше 303° пикрат. с т. пл. $117-118^{\circ}$.

Для определения молекулярного веса криоскопическим методом были взяты фракции т.к. до 303° и выше 303° . Растворитель - бензол. ~~20 г.~~

Точка замерзания бензола по термометру Бекмана при $+4.013^{\circ}$; после прибавки 0,203 г. из фракц. т.к. до 303° бензол замерзает при $+3.762^{\circ}$; понижение на $0,251^{\circ}$; прибавлено еще 0,200 г.; тогда замерзает при $+3.521$, т-е всего понижение на $0,492^{\circ}$. В первом случае: К - молекулярное понижение бензола, К - 50; Д - 20 г.; т. - 0,203 г., Д - растворитель в граммах; т. - вес растворит. вещества в котором определ. моль вес.

C : понижение / депрессия / и $C = 0,251$.

M - молекулярный вес. Сопоставляя эти цифры, мы получаем молекулярный вес для фракции т.к. до 303° :

$$M = \frac{0,203 \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 0,251} = 202,1, \text{ т-е } M = 202,1$$

Во втором случае : $K = 50$, $d = 20$ г., $t = 0,403$ г.

$C = 0,492$, подставляя эти цифры, мы получим молекулярный вес для фракции т.к. до 303° :

$$M = \frac{0,403 \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 0,492} = 200,4 \text{ т-е } M = 200,4.$$

Фракция выше 303° : $1/K = 50$, $d = 20$ г., $t = 0,328$ г.

$$C = 0,293, \quad M = \frac{0,328 \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 0,293} = M = 279,8.$$

$2/K = 50$, $d = 20$ г., $t = 0,543$ г., $C = 0,503$,

$$M = \frac{0,543 \cdot 50 \cdot 100}{20 \cdot 0,503} = M = 269.$$

Таким образом молек. вес фракции 303° получается в первом случае 279,8 и во втором - 269.

Если считать полученное вещество однозамещенным гомологом нафталина, т-е α - или β - изоамилнафталином, то молек. вес не должен быть выше 198 и т.к. не выше 303° , или же двузамещенным гомологом нафталина т-е диизоамилнафталином, который должен иметь молекулярный вес 268.

Для фракции т.к. до 303° молекулярный вес получается 200.4 т-е близкий к молекулярному весу моноизоамилнафталина и для фракции выше 303° молекулярный вес получается 269, т-е почти равный молекулярному весу диизоамилнафталина. Следовательно, в результате действия бромистого изоамила на нафталин под влиянием безводного хлористого алюминия у меня получается не только одно, но и двузамещенный гомолог нафталина и полученное вещество является смесью изомеров χ и β - моно и диизоамилнафталина. Об этом говорят факты: различие в точках кипения полученных веществ, продуктов окисления и найденных чисел молекулярных весов.

Возможно, что в этой реакции образуется и полизамещенный гомолог нафталина. Это вполне возможно потому, что обыкновенно реакция Фриделя - Крафта не останавливается на введении одного углеродного радикала в ядро ароматических углеводородов. Возможно так же и перегруппировка радикала.

например, при действии хлористого алюминия на толуол образуется, с одной стороны ксилол и высшие гомологи, а с другой бензол. При действии изобутилхлорида на бензол под влиянием безводного хлористого алюминия получается третичный бутилбензол.

Цукерваник^X и его сотрудники конденсировали третичный амилевый спирт, метилэтилкарбинол и изопрепиловый спирт с нафталином и получили смесь моно- и диизоамилнафталина / третичный / моно- и дибутилнафталин и моно-ди и три-изопрепилнафталина.

Вероятно у них тоже первичным продуктом конденсации является α - изомер, который при продолжительности нагревания

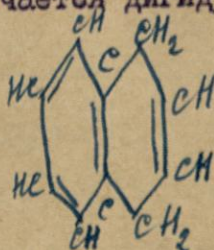
 х. И.П. Цукерваник и И. Терентьева, Ж.О.Х. том III
 выпуск 3 - 4, стр. 640.

изомеризуется в β -измер и вследствие перегруппировки из однозамещенного образуется ди- и полизамещенные гомологи нафталина. Если два водорода в нафталине замещаются на два одинаковые радикалы, то получается 10 изомеров.

Так, что и у меня возможно образование нескольких изомеров из 10.

Возникает вопрос, в каком положении находятся замещенные группы.

Согласно формуле Т и л α -углеродные атомы нафталинового ядра должны быть менее насыщены, чем β -углероды. Вследствие этого и реакция присоединения и реакции замещения направляются прежде всего на α -углероды. Например, при восстановлении нафталина амальгамой натрия два водорода направляются на 1 и 4 положения и получается дигидро-нафталин, который имеет следующую структуру:



Для выяснения вопроса участия растворителя в конденсации с реагирующими веществами был поставлен такой опыт: в бензине я растворил нафталин и к смеси прибавил безводный хлористый алюминий и 5 часов нагревал с обратным холодильником; при этом не наблюдалась изменения бензина и ничего не выделялось. Следовательно, растворитель - бензин не вступает в реакцию с нафталином под влиянием $AlCl_3$. Что касается бромистого изоамила, то наблюдается, что он сам подвергается действию хлористого алюминия и выделяет в обильном количестве бромистый водород при комнатной температуре. Поэтому нельзя было установить участие бензина в реакции с изоамилбромидом под влиянием $AlCl_3$.

Линия
Окисление получаемого вещества.

Для установления положения боковых цепей у ароматических углеводородов их окисляют. В ароматических соединениях боковые цепи легко окисляются в карбоксил, т-к ароматическое ядро прочно по отношению к окислителям. Более ^{длинные} боковые цепи при окислении почти всегда полностью разрушаются и в результате независимо от длины цепи - остается один карбоксил, который непосредственно связан с ароматическим ядром.

Если в молекуле различные алкильные группы, то в большинстве случаев в первую очередь окисляются более длинные боковые а более короткие не изменяются. Разветвленные боковые цепи окисляются легче, чем цепи нормального строения. Так, например, *m*-и *p*-цимол / метилизопропилбензол / при окислении дают *m*-и *p*-толовую кислоты.

Боковые цепи многоядерных ароматических соединений, например нафталин, также могут быть окислены до карбоксила, но при этом часто окисляется одно из ядер. Для окисления боковых цепей чаще всего применяют азотную кислоту, хромовую смесь, марганцево-кислый калий и др. окислители.

Азотная кислота в большинстве случаев окисляет только часть боковых цепей, оставляя другие нетронутыми.

Хромовая кислота, напротив, обычно окисляет все цепи до карбоксиллов, результат здесь в сильной степени зависит от взаимного положений заместителей. Так, например, *o*-изомеры хромовой кислотой или не окисляются вовсе или разрушаются полностью. Марганцевокислый калий окисляет *o*-изомеры, не разрушая ядра.

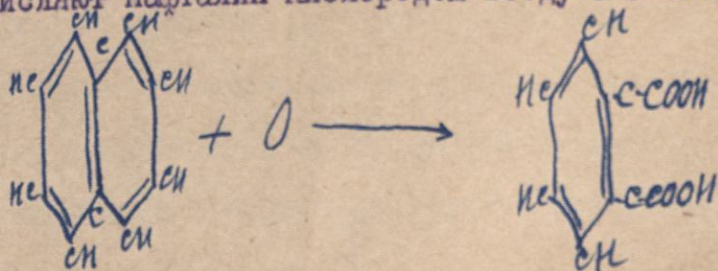
Боковые цепи в *p*-положении вообще окисляются легче, чем такие же в *m*-положении.

Азотная кислота вообще окисляет любого типа боковые цепи

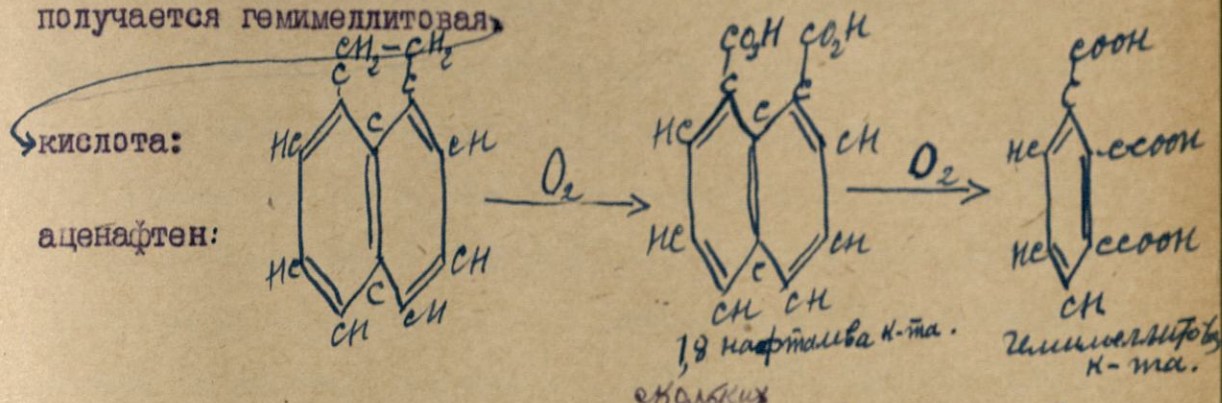
но при этом часто происходит нитрование, поэтому азотную кислоту нужно разбавлять, чтобы не происходило нитрование. Если в качестве окислителя выбирают хромовый ангидрид, то его рекомендуют брать теоретическое количество и реакцию ведут в ледяной уксусной кислоте. Окисляемое вещество растворяют в ледяной уксусной кислоте и постепенно приливают раствор хромового ангидрида в том же растворителе. Если хотят применить твердый хромовый ангидрид, то следует стараться, чтобы он переходил в раствор медленно и постепенно.

Ароматические углеводороды, имеющие одну боковую цепь труднее окисляются, чем несколько боковых цепей. Например, толуол окисляется труднее, чем ксилол, длинная боковая цепь легче окисляется, чем боковая цепь, состоящая из одного атома углерода.

Для окисления метильной группы, применяется особый метод, который используется в технике для получения бензойной кислоты из толуола. Этот метод заключается в том, что все три атома водорода метила замещают хлором, и затем атомы хлора обмениваются на гидроксилы / нагреванием с известковым молоком / и таким образом в технике готовят бензойную кислоту из толуола. Но дело в том, что этот метод в лабораториях недоступен. Бензольное ядро более устойчиво к окислителям, чем ядро конденсированных ароматических соединений. Особыми методами окисления из ядер конденсированных ароматических углеводородов получают дикарбоновые кислоты. Для этого можно привести следующие примеры: из нафталина техническим путем получают фталевую кислоту. В технике в присутствии пятиоксида ванадия окисляют нафталин кислородом воздуха и получают фталевую кислоту:



Окислением ароматических ядер можно получить кислоты более высокого основания. например, окислением двух циклов аценафтена получается гемимеллитовая



Для окисления только одной или некоторых из боковых цепей, как окислитель пригодна азотная кислота потому, что другие окислители сжигают все цепи. например, окислением пентаметилбензола разбавленной азотной кислотой / 1 об"ем кислоты уд. вес 1.4 + 5 об"емов воды / получается тетраметилбензойная кислота; все три кислоты можно окислять азотной кислотой до соответствующих толуловых кислот, мезителен - до мезитиловой кислоты.

Окислением 1.6 диметилнафталина разбавленной азотной кислотой получается 1 - метилнафталин 6-карбоновая кислота. но направление реакции в сильной степени зависит от концентрации азотной кислоты и только опытным путем можно установить, какой концентрации кислота требуется. Более концентрированная кислота дает главным образом нитросоединения.

Я окислял гомолог нафталина, который мною получен в условиях окисления нафталина в нафтохинон и в условии окисления аценафтена в нафтоловую кислоту. ничего не было получено. В этих опытах окислителями были хромовый ангидрид и бихромат калия. Новидимому эти окислители, являясь сильными окислителями, вещество переокисляют, вследствие чего продуктов окисления не получается. Затем окисление я производил разбавленной азотной кислотой.

5 г. фракция до 290° нагревал в течении 18 часов с 100 см. HNO_3 уд. вес 1.4 и 500 см. H_2O обратным холодильником. Затем для отделения нитро-соединения от кислоты продукт окисления я растворил в содовом растворе и при помощи эфира кислоту в виде Na -соли отделил от нитросоединения. После прибавления HCl выпадает белый осадок, который несколько раз кристаллизуется из эфира и спирта, после чего получается в виде шелковидных блестящих кристаллов, имеющих т.п. $181 - 182^{\circ}$. Таким же образом и в тех же условиях я окислял 5 г. фракции от 291 до 303° и полученная кислота кристаллизуется в тонких иглах и имеет температуру плавления $160 - 161^{\circ}$. Так же окислял по вышеуказанному методу фракцию выше 303° и при этом заметил, что продукт окисления состоит из двух частей. Одна часть / в незначительном количестве / белая хлопьевидная масса и вторая часть - коричневая плотная масса. Их отделил друг от друга следующим образом: коричневую плотную массу растворил в содовом растворе / для отделения нитро-продукта от кислоты / и содовый раствор был очищен от примеси нитро-продукта при помощи эфира. После прибавления HCl выпадает коричневая плотная масса - изоамилнафталин - карбоновая кислота, еще в литературе не описанная. Затем данную коричневую плотную массу я растворил в растворе едкого натрия и при нагревании на водяной бане добавлял Zr -ный раствор K_2MnO_4 до появления фиолетовой окраски, исчезающей при продолжительном нагревании. Осадок MnO_2 отстаивал и кислоту осаждал прибавлением HCl , при этом выпадает белое хлопьевидное вещество, которое кристаллизуется из эфира и спирта в виде коротких шелковидных иглочек, имеющих начало т. пл. 306° и конец т.пл. 306° . На мой взгляд эта кислота представляется смесью нафталина-карбоновых кислот /вероятно 2,6 и 2,7/.

нафталин 2,6 карбоновая кислота имеет точку плавления выше 300° и нафталин 2,7 карбоновая кислота имеет точку плавления 300° .

Анализ кислоты полученной окислением фракции с $288 - 303^{\circ}$,
0,1824 г. вещ., 0,5102 г. CO_2 ; 0,0759 г. H_2O .

Найдено % : С. 76,29; Н 4,9.

Вычислено%: С. 76,7 ; н 4,7.

Анализ кислоты, полученной окислением фракции с $320-335^{\circ}$:
0,2012 г. вещ.; 0,4812 г. CO_2 ; 0,0698 г. H_2O .

Найдено % : С. 66,02; Н 4,5

Вычислено % : С. 66,2; н 4,2.



Действие гептилбромида на нафталин под влиянием безводного хлористого алюминия.

Для получения гептилнафталина по реакции Фриделя и Крафта, нужно было иметь ~~20 г~~ ^{20 г} хлорид или гептилбромид. Ввиду отсутствия данного препарата в продаже, таковой необходимо было заготовить.

Для этого перегонкой касторового масла под уменьшенном давлением и затем фракционировкой несколько раз под уменьшенным давлением был получен нормальный гептиловый альдегид в количестве 230 г. с температурой кипения - $154 - 156^{\circ}\text{C}$. Этот альдегид был восстановлен в гептиловый спирт следующим образом: в трехлитровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и коротким обратным холодильником помещал 450 г. железных опилок, 88 г. ледяной уксусной кислоты, 800 г. воды и 112 г. энантола. Смесь перемешивая, нагревал на водяной бане в течении 7 - 8 часов, после чего перегонял паром пока не отгонится все масло. Отделял маслянистый слой; водный слой подвергался перегонке для выделения незначительного количества растворимого или суспендированного гептилового спирта; весь полученный продукт смешивал с 400 см.^3 20% -го раствора едкого натра и смесь перемешивал в течении 4 - 5 часов на водяной бане, чтобы омылить гептиловый эфир уксусной кислоты. Затем спирт отделял и перегонял, причем собрал фракцию $170 - 178^{\circ}$. Остаток в колбе смешивал с 35 см.^3 воды и перегонял, причем с паром переходит незначительное количество масла. Дестилат и первые погоны отделял от главной массы воды в делительной воронке и перегонял. Температура кипения - $175 - 177^{\circ}$.

Таким образом получил общий выход гептилового спирта 71 грамм.

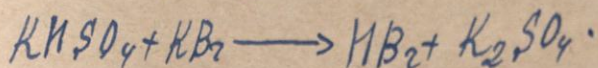
Полученный алкоголь вторично перегонял в вакууме. Выход - 58% теории. Опыт получения гептилового спирта восстановлением энантиола был повторен два раза.

Гептиловый алкоголь был переведен в гептилбромид следующим образом:

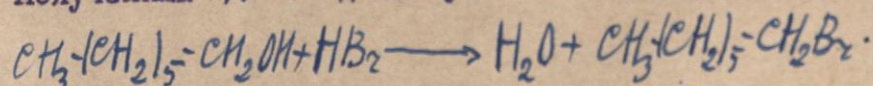
в круглодонную колбу помещено 160 г. конц. H_2SO_4 и при постоянном помешивании, не охлаждая, быстро приливал 116 г. гептилового спирта. Охладив теплую смесь до комнатной температуры, осторожно к ней при постоянном охлаждении приливал ¹⁰⁰ ~~100~~ г. воды и после этого 180 г. тонко измельченного бромистого калия. Реакционную смесь перегонял на песчаной бане, при этом перегоняется бесцветная маслообразная жидкость, собираясь под водой. Дестилат взбалтывается несколько раз с водой в делительной воронке, дается отстой, нижний слой $1/2 H_2O / 3/2 Br_2$ вследствие высокого удельного веса, собирается на дне воронки, потом спускается в другой сосуд. Таким образом отделенный от воды гептилбромид, высушивается хлористым кальцием, перегоняется над $CaCl_2$ на песчаной бане и собирается при $177 - 179^\circ$.

Выход - 127 г., т-е 71% от теории.

при взаимодействии конц. H_2SO_4 , бромистого калия и гептилового спирта происходит реакция: $H_2SO_4 + KBr \rightarrow HBr + KH_2SO_4$



полученный HBr действует на гептиловый спирт:



Нафталин - гептилбромид.-

В сухую круглодонную колбу влил 700 г. очищенного бензина, в нем при взбалтывании растворил 25,6 г. нафталина, к раствору прибавил 35 г. гептилбромида и в смесь вносил в четыре приема в течении 35 минут при постоянном взбалтывании истертый в горячей

ступке безводный хлористый алюминий в количестве 20 г. Колбу закрывал пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлен обратный холодильник и мешалка. При внесении последней порции $AlCl_3$ температура содержимого колбы поднимается до 40° и наблюдается заметное выделение H_2 , причем, содержимое колбы становится темно-коричневого цвета. Для окончания реакции колбу нагревал на кипящей водяной бане в продолжении 6 - 7 часов.

Окончание реакции узнается по прекращению выделения H_2 . После окончания реакции нагревание прекращается и колба оставляется с содержимым некоторое время для охлаждения. В этой реакции часть реагирующих веществ осмоляется и смола осаждается на дне и стенках колбы, а прозрачный раствор находится над смолой. Прозрачный раствор, состоящий из продукта конденсации и растворителя, выливал в другой сосуд, а оставшийся в колбе остаток разлагал водой, в результате чего кроме смолы и белого осадка ничего не было получено. Следовательно, весь продукт конденсации находится в растворителе. Данный раствор, для удаления $AlCl_3$ промывал водой несколько раз, отделил воду в делительной воронке и отгонял растворитель от продукта конденсации на песчаной бане до 160° . При этом было замечено, что температура от 160° сразу поднимается до 300° , но и при этой температуре ничего не гонится. Оставшийся в колбе продукт конденсации перелил в маленькую круглодонную колбу и стал перегонять на открытом огне. Когда температура доходит до 312° , начинается перегоняться вещество.

Температура определенное время останавливается на $312-315^{\circ}$ после этого она поднимается от 315 до $326 - 329^{\circ}$ и держится на этой температуре, причем опять идет отгон. Через некоторое время температура поднимается от 329 до 353° и держится некоторое время в этих пределах, затем опять поднимается от $353-355^{\circ}$ до $382-386^{\circ}$

при какой-либо температуре гонится вещество до конца. между 312 - 315 ° 326 - 329, 353 - 356 и 382 - 385 ° отгоняется незначительное количество, по несколько капель вещества, которое возможно является смесью изомеров гептилнафталина.

Таким образом, собраны следующие фракции:

I -	312 - 315 °,	7,2 г.,	т-е 15,6%
II -	326 - 329 °,	5,46 г.	12,4%
III -	353 - 356 °,	6,7 г.	15,2%
IV -	382 - 385 °,	3,6 г.	-

Опыт был повторен три раза с тем же соотношением вещества и условий реакции, причем полученные результаты были почти одинаковые с таковыми I-го опыта. Полученные препараты были подвергнуты исследованию в следующих направлениях:

Произведено определение удельного веса и молекулярного веса по криоскопическому методу и элементарный анализ каждой фракции в отдельности, за исключением IV -й фракции.

Для установления положения алкильных групп использован метод окисления с HNO_3 и затем KMnO_4 .

Условия окисления и выделения продукта окисления аналогичны ранее описанному окислению продукта конденсации изоамилбромида @ нафталином.

Полученная окислением фракции 312 - 315 ° *излучающая* кислота кристаллизуется из эфира и спирта в виде шелковистых блестящих кристаллов с температурой плавления 180 - 182 °.

Такую температуру плавления имеет β -нафтойная кислота, так что полученная нами кислота является β -нафтойной кислотой.

Следовательно, фракция 312 - 315° является β - гептилнафталином.

Окислением фракции 326 - 329° получена кислота, которая кристаллизуется из эфира и спирта в тонких иглах и имеет температуру плавления 160 - 162°. Эта кислота соответствует α - нафтойной кислоте, следовательно, фракция 326 - 329° является α - гептилнафталином.

Окислением фракции 353 - 356° получена хлопьевидная кислота, которая кристаллизуется из эфира и спирта в виде коротких шелковистых иголок с температурой плавления 302 - 306°.

Эта кислота, во-первых, является нафталиндикарбоновой кислотой, как дальше будет показано, которая соответствует 2,6 или 2,7 нафталин-ди-карбоновой кислоте, она не дает ангидрида, следовательно, фракция 353 - 356° является дигептилнафталином. (усл. окисл. ш.)
стр. 51-54.

Эти факты подтверждены определением молекулярных весов, элементарными анализами и качественной реакцией на моно- и диалкилнафталины.

Таким образом, установлено, что фракции I и II-я являются моногептилнафталином, а III-я фракция дигептилнафталином. IV фракция не исследована.

β - гептилнафталин. Точка кипения 312 - 315°, d_{20}^{20} - 0,9886, d_{20}^{20} - 1,0932, n_D^{20} - 1,5672, маслообразен, светложелтого цвета, запах напоминает нефтяные смазочные масла, при -21° остается жидким. Молекулярный вес найден - 230, а вычислено - 226.
Анализ : 0,1864 г. веш. : 0,5801 г. CO₂, 0,0742 г. H₂O.

$C_{17}H_{22}$ Найдено % : C. 89,82, H 9,98
 Вычислено % : C. 90,2, H 9,8

α - гептилнафталин. Точка кипения 326 - 329⁰
 $d_4^{20} = 1,0979$ $d_4^{20} = 0,9881$, $n_D^{24} = 1,5669$

Маслообразен, светло-желтого цвета, запах напоминает нефтяные смазочные масла, при -21⁰ остается жидким. Молекулярный вес найден - 232, а вычислен - 226.

Анализ: 0,1524 г. вещ. : 0,5029 г. CO₂, 0,1346 г. H₂O

$C_{17}H_{22}$ Найдено % : C. 89,86, H 9,97
 Вычислено % : C. 90,2, H 9,8

Анализ кислоты, полученной при окислении фракции 312 - 315⁰
 0,1235 г. вещ. : 0,1802 г. CO₂, 0,0612 г. H₂O.

$C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ Найдено % : C. 76,21, H 5,1
 Вычислено % : C. 76,7, H 4,7

Результаты анализа кислоты, полученной окислением фракции 326 - 329⁰ почти совпадают с результатами анализа кислоты, полученной при окислении фракции 312 - 315⁰, почему они и не приводятся.

Ди-гептилнафталин. Точка кипения 353 - 356⁰, $d_4^{20} = 1,0869$,
 $d_4^{20} = 0,9786$, $n_D^{23,1} = 1,5628$. коричневого цвета, более вязкий, чем α и β -гептилнафталин, запах напоминает нефтяные смазочные масла, при -21⁰ остается жидким, но густеет. Молекулярный вес по криоскопии найден - 330, вычислен - 324.

Анализ фракции 353 - 356⁰: 0,1462 г. вещ. 0,2501 г. CO₂
0,1536 г. H₂O

Найдено % : С. 88,65, Н. 11,29

C₁₀ H₆ : / C₇ H₁₅ /₂ Вычислено % : С. 88,88, Н. 11,12

Анализ кислоты, полученной окислением фракции 353 - 356⁰
0,1526 г. вещ.: 0,3618 г. CO₂; 0,0612 г. H₂O

Найдено % : С 66,37, Н 4,12

C₁₀ H₆ : / CO H /
2 2 Вычислено % : С 66,66; Н 3,7

Прибавка 1% фракции 312 - 315⁰ и 326-329⁰ к смазочному маслу, так называемому "автолу 18" производит понижение температуры застывания до -18⁰, тогда как само масло замерзает при - 9; фракция 353 - 356⁰ производит понижение температуры застывания до - 16⁰.

Действие ди-изоамилбромида на нафталин под влиянием
безводного хлористого алюминия.-

Диизоамил получен мною из бромистого изоамила по реакции Вюрца.

Собрана фракция 156 - 160⁰.

Полученный ди-изоамил подвергался бромированию следующим образом:

К слабокипящему ди-изоамилу медленно прибавлялся бром в количестве, меньшем теоретического, с той скоростью, с какой он поглощается углеводородом.

При перегонке продукта реакции были получены: не изменившийся ди-изоамил, монобромид с выходом 25 - 30% от теории и ди-бромид.

Монобром ди-изоамил имеет следующие константы: прозрачно-бесцветная жидкость, при перегонке с обыкновенным давлением разлагается с выделением бромистого водорода. Точка кипения - 185 - 187°; при 10 мм. 103 - 105°; ρ_{20}^0 - 1,0512; ρ_{20}^{20} - 1,0304, мол. вес найден - 217, вычислен - 221.

Нафталин - ди-изоамилбромид.-

Взято: 25 гр. нафталина, 44 г. ди-изоамилбромида, 20 г. *Alls* и очищенного бензина 750 г. К растворенному в бензине нафталину прибавлен ди-изоамилбромид и затем небольшими порциями в течении 40 мин. *Alls*. Смесь нагревалась 5 - 6 часов на кипящей водяной бане. Дальнейшая обработка аналогична предыдущим.

Собраны фракции:

I.	318 - 321°	7,4 г.;	т-е 13,8%
II.	332 - 335°	5,72 г.	т-е 10,8%
III.	366 - 369°	7,8	т-е 14,6%

IV фракция не собиралась.

Опыт был повторен два раза с получением идентичных результатов.

Определением молекулярного веса и окислением / условия окисления см. на стр. ⁵¹⁻⁵⁴ / установлено, что фракции 318 - 321° и 332 - 335° являются монодецилнафталином причем, фракция 318 - 321° β - децилнафталином, фракция 332 - 335° α - децилнафталином, а фракция 366 - 369° - β . β -ди-децилнафталином, β - децилнафталином / третичный/. Точка кипения 318 - 321°, ρ_{20}^0 - 1,0954 ;

$$\delta_{\frac{20}{6}} - 0,9592; \eta_{\delta}^{21^{\circ}} - 1,5562$$

Маслообразен, желтого цвета, запах напоминает нефтяные смазочные масла, при -21° остается жидким. Молекулярный вес найден 273, вычислен - 268. При окислении получена β -нафтойная кислота с температурой плавления $180 - 182^{\circ}$. /услов. окислен. см. стр. 51-54/.

Анализ / фракция $318 - 321^{\circ}$ / : 0,1462 г. вещ.: 0,4467 г. CO_2 ;
0,1414 H_2O .

	Найдено %	: C. 89,29;	H 10,72
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Вычислено%	: C. 89,55;	H 10,45

Анализ полученной кислоты при окислении фракции $318 - 321^{\circ}$
0,2004 г. вещ.: 0,5578 г. CO_2 ; 0,1711 г. H_2O .

	Найдено %	: C. 76,02 ;	H. 5,3
$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	Вычислено %	: C. 76,7 ;	H. 4,7

α - / третичный / децилнафталин. Точка кипения $332\frac{1}{2} - 335^{\circ}$; $\delta_{\frac{1}{6}} - 1,0897$
 $\delta_{\frac{20}{6}} - 0,9585$; $\eta_{\delta}^{21^{\circ}} - 1,560$; остается жидким при -21° . Маслообразен, желтого цвета, запах напоминает нефтяные смазочные масла. Молекулярный вес найден 275, вычислен - 268. При окислении получена α -нафтойная кислота с температурой плавления $160 - 162^{\circ}$.
/услов. окислен. см. стр. 51-54/.

Анализ / фракция $332 - 335^{\circ}$ / : 0,1624 г. вещ.: 0,5321 г. CO_2
0,1542 г. H_2O .

	Найдено %	: C 89,32 ;	H 10,68
$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Вычислено %	: C 89,55 ;	H 10,45

Анализ кислоты, полученной при окислении фракции $332 - 335^{\circ}$
0,1961 г. вещ.: 0,5502 г. CO_2 ; 0,0842 г. H_2O .

	Найдено %	: C. 76,04;	H 5,2
$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	Вычислено %	: C. 76,7	H 4,7

Синтез додецилнафталина / третичного /.-

Для синтеза додецилнафталина требуется кроме нафталина еще бромгидрин или хлоргидрин додецилового спирта. Хлоргидрин додецилового спирта мною получен через этиловый эфир масляной кислоты, изобутилбромид и *Маллий*.

Этиловый эфир масляной кислоты получен таким образом:

к 80 г. ~~д~~ масляной кислоты приливал 90 г. этилового спирта и к смеси прибавил 20 г. конц. H₂SO₄.

Реакционную смесь нагревал в колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, на песчаной бане до слабого кипения в течении 4 часов. После этого продукт реакции приливал ^в воду, взбалтывая. Образовавшийся эфир отделил от воды в делительной воронке. Эта операция повторена несколько раз и затем эфир извлекался серным эфиром. После отгона последнего, отбирал фракцию 118 - 120°. Получено 149 г. т-е 75,6% теоретического. Этиловый эфир масляной кислоты - бесцветная жидкость с приятным запахом. Получение данного препарата было повторено два раза.

Полученный эфир был переведен в пропи^{ди}-изобутилкарбинол по реакции Гриньяра следующим образом:

В сухую круглодонную колбу с рогатым фюрштосом, одна боковая трубка которого соединена с холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, в другую вставлена капельная воронка, а через среднюю проходит мешалка с ртутным затвором; было помещено 19 г. стружек *манния*. Затем в колбу приливал каплями через капельную воронку смесь из 102 г. чистого изобутилбромида с 100 куб. см.

абсолютного эфира. Когда большая часть магния растворилась и стало заметно замедление реакции, раствор нагревал полчаса до кипения при помощи подставленной чашки с теплой водой, пока в колбе не остались незначительные крупинки магния. Затем смесь охладил в воде со льдом, после чего прибавил через капельную воронку раствор из 46 г. этилового эфира масляной кислоты и 60 куб. см. абсолютного эфира. Смесь кипятил еще 20 - 25 минут. Смесь снова охладил снаружи и постепенно в нее бросал 50 г. льда. Затем было прибавлено 15% ^{оли} HCl до полного растворения гидрата окиси магния. Отделив продукт от воды в делительной воронке, перегонял в вакууме, собирая фракцию 90 - 92° / 4 мм./.

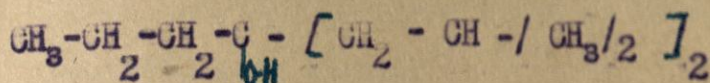
Получено 52 г. т-в 76,4% от теории.

Опыт был повторен с 69 г. этилового эфира масляной кислоты, 153 г. изобутилбромида и 28 г. стружек магния - получен выход - 78,9% теории.

Полученный спирт пропиол - ди - изобутил - карбинол в литературе не описан. Из додециловых спиртов описаны только четыре следующие изомера:

1. Додеканол - 1 или ~~H~~-додецилалкоголь
 $\text{CH}_3 / \text{CH}_2 /_{10} \cdot \text{CH}_2\text{OH};$
2. Додеканол - 6 или ~~H~~-амил-кексил-карбинол
 $\text{CH}_3 \cdot / \text{CH}_2 /_4 \cdot \text{CHOH} \cdot / \text{CH}_2 /_5 \cdot \text{CH}_3;$
3. Метил-ундеканол или диметил ~~H~~-нонил-карбинол
 $\text{CH}_3 \cdot / \text{CH}_2 /_8 - \text{COH} - / \text{CH}_2 /_2$ и триметил-нонанол или метил-ди-изосамил-карбинол $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} / \text{CH}_3 /_2 \right]_2$

Исходя из этого, мне пришлось изучить данный спирт, прежде чем пустить его в работу. Пропил-^{ди}изобутил-карбинол



Точка кипения при 4 мм. 91 - 92°; ρ_4^0 - 0,839; ρ_4^{10} - 0,819; бесцветная жидкость с запахом эфирного масла / приятный запах/.

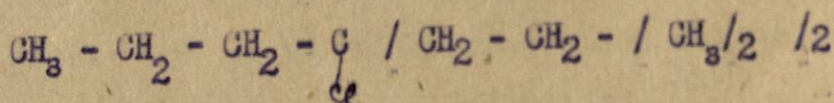
При перегонке при обыкновенном давлении дегидратируется с образованием непредельного углеводорода.

Молекулярный вес / по криоскопии мет./ - 181, вычислено - 186.

Анализ : 0,1712 г. вещ. : 0,4836 г. CO₂; 0,2194 г. H₂O.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O} - \text{OH}$ Найдено % : C. 77,1; H 14,3
Вычислено % : C. 77,4 H 13,9

При взбалтывании додецилового спирта - пропил-^{ди}изобутилкарбинола с конц. HCl образуется хлорид состава:



Бесцветная жидкость с резким запахом, при обыкновенном давлении перегоняется с разложением, выделяя HCl.

Данный хлорид кипит при 6 мм. 101 & 102°; ρ_6^0 - 0,8907; ρ_6^{20} - 0,8832. Молекулярный вес по криоскопии найден - 201,8, вычислен - 204,5.

~~Криоскопия в хлориде хлорид~~

Действие додецилхлорида / третичного / на нафталин под влиянием безводного AlCl₃.

Взято: 600 г. очищенного бензина, 12 г. нафталина, 20 г. додецилхлорида и 10 г. AlCl₃.

К растворенному в бензине нафталину прибавлен додецилхлорид и затем небольшими порциями в течении 50 мин. *Неллз*. Смесь нагревалась 5 - 6 часов на кипящей водяной бане. Дальнейшая обработка обычна.

Опыт был повторен с 40 г. додецилхлорида, 24 г. нафталина и 20 г. *Неллз*.

Собраны следующие фракции:

I.	при 8 мм.	192 - 194° ;	11 г.;	12,2%
II.	при 8 мм.	226 - 228° ;	8 г.	8,8%
III	" " "	289 - 292° ;	14 г.	15,5%
IV	" " "	выше 292°	3 г.	

При окислении фракции 192 - 194° получена β -нафтольная кислота с температурой плавления 181 - 183°. Фракция 226 - 228° дала α -нафтольную кислоту с температурой плавления 160 - 162°, а фракция 289 - 292° нафталин-дикарбоновую кислоту с температурой плавления 302 - 304°. / *услов. окислен. см. стр 51-54* /.

Молекулярный вес для фракции 192 - 194° и 226 - 228° найден: в первом случае 289, а во втором случае 294°; для фракции 289 - 292° - 456.

На основании этих данных фракция 192 - 194° и 226 - 228° являются монододецилнафталином, а фракция 289 - 292° - ди-додецилнафталином, причем фракция 192 - 194° β - додецилнафталина 226 - 228°. α - додецилнафталином и фракция 289-292° β/β - ди-додецилнафталином. β - додецилнафталин / третичный / . Точка кипения при 8 мм. 192 - 194° ; $D_{20}^{20} - 0,9754$; $D_{20}^{20} - 0,9398$; $n_D^{20} - 1,5621$. Молекулярный вес: найден 289, вычислен - 296.

Желто-коричневого цвета, запах напоминает нефтяные смазочные мас

ла. Замерзает при $-26 - 27^{\circ}$.

Прибавка 1% к смазочному маслу "автолу 18", ~~замедляющему~~ ~~окислительной~~ ~~активной~~, производит понижение температуры застывания его до -22° , тогда как сам автол замерзает при -9° .

Анализ : 0,2202 г. вещ. : 0,7169 г. CO_2 ; 0,216 г. H_2O

	Найдено % :	C. 88,89	H 11,2
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Вычислено % :	C. 89,1	H 10,9

d-додецилнафталин / третичный / Точка кипения $226 - 228^{\circ}$ / 8 мм /
 $\delta_{\frac{0}{10}} - 0,9756$; $\delta_{\frac{20}{10}} - 0,9399$; $\eta_{20}^{20} - 1,5615$. Молекулярный вес:
 найден 294; вычислен - 296, желто-коричневого цвета, запах напоминает нефтяные смазочные масла. Замерзает при $-20 - 22^{\circ}$.

Прибавка 1% к "автолу 18" ~~замедляющему~~ ~~окислительной~~ ~~активной~~ производит понижение температуры застывания до $-23 - 24^{\circ}$.

Анализ : 0,1163 г. вещ. : 0,3704 г. CO_2 ; 0,1246 г. H_2O

	Найдено % :	C 88,86	H 11,23
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Вычислено % :	C 89,1	H 10,9

ВР-ди-додецил-нафталин. Точка кипения / третичного / $289 - 292$
 / 8 мм / $\delta_{\frac{0}{10}} - 0,9809$; $\delta_{\frac{20}{10}} - 0,9703$; $\eta_{20}^{20} - 1,5509$. Замерзает
 при -14° . Густое коричневое масло. Запах напоминает нефтяные смазочные масла. Молекулярный вес: найден 471, вычислен - 464.

При окислении получена нафталин-дикарбоновая кислота с температурой плавления $302 - 304^{\circ}$.

Анализ : 0,1312 г. вещ. : 0,4092 г. CO_2 ; 0,1414 г. H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_6 / \text{C}_{12}\text{H}_{25}/2$	Найдено % :	C 87,69	H 12,26
	Вычислено % :	C 87,93	H 12,07

Прибавка 1 % к автолу "18" производит понижение температуры застывания до - 18 - 24°.

Синтез эйкозилнафталина / третичного /.-

Для синтеза, как исходное вещество я синтезировал этиловый эфир пальмитиновой кислоты, из этого эфира и этилмагнийбромида получил этил - 3 - октадеканол - 3, после чего этот спирт был переведен в хлорид.

Вся эта операция была проделана следующим образом:

Насыщая этиловый спирт сухим хлористым водородом до привеса 5 - 6%, к нему прибавил соответствующее количество пальмитиновой кислоты и кипятил 2 - 4 часа с обратным холодильником, затем полученный продукт промыл несколько раз горячей водой в делительной воронке, отделил водный слой и перегонял под вакуумом, собирая фракцию / при 14 мм/ 204 - 206°. Точка плавления 25 - 26

Таким образом, полученный этиловый эфир пальмитиновой кислоты был переведен в этил - 3 октадеканол 3 по реакции Гриньяра.

В сухую круглодонную колбу с рогатым фюрштосом, одна боковая трубка которого соединена с холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, в другую вставлена капельная воронка, а через срединку проходит мешалка с ртутным затвором, помещены 18 г. стружек магния. Затем в колбу приливал каплями через капельную воронку смесь из 88 г. чистого этилбромида с 100 куб.см. абсолютного эфира. Когда большая часть магния растворилась и стала заметно замедление реакции, раствор снова нагревал один час до кипения

при помощи поставленной чашки с теплой водой, пока в колбе не остались незначительные крупинки магнезия. Охладив смесь водой со льдом при непрерывном помешивании был прилит через капельную воронку раствор из 100 г. этилового эфира пальмитиновой кислоты и 150 куб. см. абсолютного эфира. Смесь приняла бурый цвет, после чего была кипячена еще час.

После 14 часового стояния эфир был отогнан, добавлено 250 куб. см. ксилола и смесь кипятилась в течении 4 часов на песчаной бане.

Смесь охлаждалась снаружи и постепенно в нее было брошено 60 гр. льда. К данной массе затем прибавлено 15% ^{кисл.} до полного растворения гидрата окиси магнезия, после чего она была проэкстрагирована эфиром.

После отгонки эфира и ксилола, продукт перегонял под вакуумом. При этом было замечено, что при перегонке вещества при 9 мм. перегоняется сначала прозрачная масляобразная жидкость, а затем твердое вещество. Жидкий продукт является непредельным углеводородом. / 3 - этилоктадецен / и переходит / 9 мм / при 198 - 200°, а твердый продукт является этил-3-октадеканол -3 и переходит / 9 мм / при 225 - 228°. Этот спирт впервые был получен Ст. Манда и V. Silva; Coll. Czechoslov. Chem. Com.; 4,538 - 42 / 1932 / из этилпальмитата и этилмагнийбромида по выше указанному пути / Петров А.Д. Успехи химии углевод. алиф. рад. стр. 46 / Coll. Czechoslov. Chem. Com. 4,538-42 / 1932 /

Вакуум. — перегонка этого спирта дегидратирует его в порядке до 30%.

Препарат был приготовлен в три приема, причем были получены сходящиеся результаты с выходами 90%. Этил - 3 октадеканол-3
 Температура плавления $34 - 35^{\circ}$; Точка кипения $226 - 228^{\circ} / 9 \text{ мм}$ /
 мелкие кристаллы. При взбалтывании с конц. HCl переходит в
 хлорид. Хлоропроизводное - $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Cl}$. Точка кипения при 10 мм.
 $210 - 212^{\circ}$; $d_{20}^{20} - 0,9134$. Маслообразное вещество с довольно
 приятным запахом. Молекулярный вес: найдено - 320, вычислено -
 316,5. ~~Произведен анализ на хлор.~~

Действие эйкозилхлорида третичного / на нафталин -
под влиянием безводного хлористого
алюминия. -

Взято: 16 г. нафталина, 40 г. эйкозилхлорида, 20 г. AlCl_3
 и 600 куб. см. очищенного бензина. К растворенному в бензине
 нафталину прибавлен эйкозилхлорид и затем небольшими порциями
 в течение полчаса AlCl_3 . Смесь нагревалась 5 - 6 часов на кипя-
 щей водяной бане. Дальнейшая обработка обычна. Опыт был повто-
 рен три раза. Получено: β -эйкозилнафталин 6,2 г. / 12%/,

α -эйкозилнафталин 5,1 г. / 10% / и 7,6 г. / 15% / β - β -ди-
 эйказилнафталина. 1V фракция не собрана. β -эйкозилнафталин
 / третичный/. Точка кипения при 3 мм. $248 - 250^{\circ}$, $d_{20}^{20} 0,9024$;
 $d_{20}^{20} 0,8709$; $n_D^{20} 1,5349$. Молекулярный вес: найден 401, вычис-
 лен - 408. Густое коричневое масло с запахом нефтяного смазоч-
 ного масла. Замерзает при -10° . Окислением вещества получена

β -нафтойная кислота с температурой плавления $180 - 182^{\circ}$.
 услов. окислен см. стр. 51-54).
 Анализ : 0,1650 г. вещ. : 0,5332 г. CO_2 ; 0,1782 H_2O .

$C_{10}H_7C_{20}H_{41}$	Найдено % : C 88,13	H 12,08
	Вычислено % : C 88,02	H 11,98

Прибавка 1% к автолу "18" производит понижение температуры застывания до $-27 - 28^{\circ}$. Сам автол "18" замерзает при -9° . α -эйкозилнафталин / третичный/. Точка кипения при 3 мм. $282 - 284^{\circ}$; ρ_{20}^0 0,9030; γ_{20}^0 - 0,8713; n_D^{20} - 1,5350. Молекулярный вес: найден 413, вычислен - 408. Густое коричневое масло с ~~явным~~ запахом нефтяного смазочного масла. Замерзает при -8° .

Окислением получена α -нафтойная кислота с температурой плавления $160 - 161^{\circ}$. /целов. окислен. см. стр. 51-54/.
Анализ : 0,1204 г. вещ. : 0,3864 г. CO_2 ; 0,1136 г. H_2O

$C_{10}H_7C_{20}H_{41}$	Найдено % : C 88,09	H 12,06
	Вычислено % : C 88,02	H 11,98

Прибавка 1% к автолу "18" производит понижение температуры застывания до $-25 - 26^{\circ}$. ди-~~ВВ~~эйкозил-нафталин / третичный/. Точка кипения при 3 мм. $352 - 354^{\circ}$. Замерзает при -3° ; ρ_{20}^0 0,8936; γ_{20}^0 - 0,8767; n_D^{20} - 1,5051.

Густое масло с запахом нефтяного смазочного масла. Молекулярный вес по криоскопии найден 676, вычислен 688. Окислением получена нафталин-дихлорбензойная кислота с температурой плавления $303 - 304^{\circ}$.

Анализ : 0,1702 г. вещ. : 0,5432 г. CO_2 ; 0,1965 г. H_2O

$C_{10}H_6 / C_{20}H_{41}/2$	Найдено % : C 87,04	H 12,92
	Вычислено % : C 87,2	H 12,8

Прибавка 1% к автолу "18" производит понижение температуры застывания до $-28 - 30^{\circ}$.

Сопоставляя синтезированные нами препараты с удлинением боковых цепей нафталина, начиная с C_5 и кончая C_{20} , причем

одна из них была нормальная, а другие изобретения, мы наблюдаем соответствующее увеличение способности препаратов понижать температуру застывания нефтяного смазочного масла. Для большей наглядности, полученные результаты нами сведены в таблицу № 12 см. стр. 76.

"-" "-" "-" "-"
 "-" "-" "-"
 "-" "-"
 "-"

Наименование препаратов	Условия опыта	Качества продуктов		Рефракция	Температ. застывания	Застывание автота 18 / с заставанием - 9 / после прибавления к нему препа-ратов в %.
		Удельн. вес	Молек. вес	Элемен. анализ		
Изомилнафталин $C_{10}H_7 \cdot C_5H_{11}$	6 - 7 часов нагрев. при 100	0,9698	202	C 90,78 H 9,102	-1,573 при 21° жид.	- 15°
Гептилнафталин $C_{10}H_7 \cdot C_7H_{15}$	те-же	0,9886	230	C 89,86	1,5669 при 21° жид.	- 17°
Децилнафталин / третичный $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_{21}$	те-же	0,9592	275	C 89,29 H 10,72	1,5562 жид. при -21°	- 19°
Додецилнафталин / третич. $C_{10}H_7 \cdot C_{12}H_{25}$	5 - 6 час. нагрев. при тем. кипящ. водяной бани	0,9754	289	C 88,89 H 11,2	1,5621 - 26 - 27	- 22°
Эйкозилнафталин / трет. $C_{10}H_7 \cdot C_{20}H_{41}$	те-же	0,9024	401	C 88,13 H 12,08	1,5349 - 10	-27-28°

В В О Д Ы .

1. Реакция конденсации галлоидо-алкол. жирных углеводов с нафталином под влиянием безводного $AlCl_3$ заканчивается при $45-100^\circ C$ в течении 6-7 часов.-

2. Максимальный выход зависит от количества катализатора и степени перемешивания.-

3. Максимальное осмоление происходит при слабом перемешивании /от руки - 70 - 73% / , тогда как при перемешивании турбиной , она не превосходит 44-50%.

4. Катализатор $AlCl_3$ необходимо брать в эквимолекулярных соотношениях.-

5. При действии моногаллоидпроизводных жирных углеводов на нафталин под влиянием безводного $AlCl_3$ получают смеси изомеров моно-и ди- замещенных гомологов нафталина и возможно также и трех-замещенный нафталин.-

6. Нами полученные гомологи нафталина, как и препарат "парафлю" обладают способностью понижать точку застывания нефтяных смазочных масел.-

Данное свойство препаратов находится в зависимости от длины боковых жирных цепей. Так, синтезированный нами гомолог нафталина с наиболее длинной цепью - третичный эйкозилнафталин понижает застывание автола 18" с-9 до -28° , тогда как гомолог с наиболее короткой цепью - изоамилнафталин снижает температуру застывания того же автола с - 9 только до $-14 - 15^\circ$.-

7. Синтезированные нами следующие гомологи нафталина: гептилнафталин , децилнафталин (третичный) , доде-

ЛИТЕРАТУРА

1. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ
/русский перевод/ том II, стр. 83 /1932 год/
2. Химия углеводов нефти и их производственных
К. Эллис том II, стр. 806-807 /русский перевод 1938г/
3. Губкин - Методы орг. хим. - том. 3, 2 стр. 384
4. Голлеман - Учебник орган. химии, стр. 376
/2-ое изд. 1931 г/
5. И. П. Цукерваник и И. Терентьева - Ж. О. Х. 5, 637 /1937 год/
6. А. Е. Чичибабин - Основ. начал. орган. хим. - стр. 425
/3-е издан. 1931 год/
7. С. М. Ривкин - Ж. О. Х. 5, 277 /1935 год/
8. С. Н. Реформатский - начал. курс орган. хим. - стр. 96, 225
/14-ое издан. 1930 год/
9. Иностранная нефтяная техника - выпуск 8 "Парафлю"
10. А. Д. Петров и М. С. Малиновский - Ж. О. Х. том 7, выпуск 3-4
стр. 565-569 /1937 год/
11. А. Д. Петров и Д. Н. Андреев - Ж. О. Х. - том. 7, стр. 570-575
/1937 год/
12. А. Д. Петров, студ. Беляева и студ. Куканова - Ж. О. Х. том 7,
вып. 20-21
13. А. Д. Петров и студенты А. П. Бандалов, Н. Н. Закотин и П. И. Су-
цов - Ж. О. Х. - том IX, выпуск 6, стр. 509
14. А. Д. Петров - Успехи химии углеводов алифатического
ряда - стр. 46-47
15. Рамайя и Калоджала - "Нефтяное хозяйство" - Апрель /1934 г.
~~№ 2~~ ^{№ 4}
16. Рамайя и Хайман - Нефтяное хозяйство - декабрь 1934 г.
стр. 37
17. Гейман - журнал "Азербайджанское нефт. хоз." - март 1938 г.
№ 3 стр. 66
18. К. Лихушин и С. Шхян - Отчет Аз. НИИ за 1935 и 1936 г. г

19. Beilstein Erst. Band, Seite 431, 695.
20. Beilstein B.D. 5, 492, 574, 586.
21. Beilstein B.D. II, Seite 431.
22. ~~Weip~~ Geber und Kruber. Ber. 52, 352 (1919).
23. Mayer und Sieglitz. Ber. 55, 1835 (1922).
24. Mayer und Schnecko. Ber. 56, 1488 (1923).
25. K. E. Schulze. Ber. 17, 1530 (1884).
26. G. Graebe. Ber. 20, 659 (1887).
27. Gazz. Chim. Ital. 12, 209 (1873) Roux).
28. Oddo, Barabane. Gazz. Chim. Ital. 20, 719 (1881).
29. Beilstein Band. II, Seite 370-372.
30. Beilstein Band I, Seite. 168-169
31. Beilstein Band I, Seite 428.
32. Davis u Black Wood . Industrial and Engineering Chem.
Denaby 1931- (109)
33. L. A. Mikeska. Ind. Eng. Chem. vol 28, ~~687~~¹²¹⁶ 970 (1936).
34. Hugel. G, Chim Industrie 26, 1282 (1932).
35. Lerer. M. M. Ann. Combustibles Liquides, 8, 681 (1933).