

О П И С А Н И Е

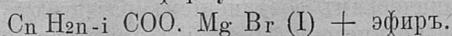
способа получения изъ углеводородовъ нефти кислотъ жирнаго и гидроароматическаго ряда.

Къ привилегіи статскаго совѣтника профессора Императорскаго Московскаго университета **Н. Зелинскаго**, въ г. Москвѣ, заявленной 26 Октября 1902 года.

Изъ работъ изобрѣтателя (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35 (1902), 2687) извѣстно, что бромъ- и іодзамѣщенные производныя синтетическихъ циклическихъ углеводородовъ легко вступаютъ въ реакцію съ магниемъ въ присутствіи эфира и даютъ металлоорганическія соединенія общей формулы:



Послѣднія, реагируя съ угольной кислотой, связываютъ ее и превращаются въ сложные комплексы формулы:



При разложеніи водными растворами минеральныхъ кислотъ эти комплексы даютъ соответствующія органическія жирныя кислоты.

Бромъ и іодъ, а въ особенности синтетическіе углеводороды представляютъ столь дорогой исходный матеріалъ, что, пользуясь ими, вышеописанный методъ не можетъ быть примѣнимъ въ технику для добыванія конечныхъ продуктовъ реакціи (жирныя кислоты), такъ какъ техническое производство должно обходиться сравнительно дешево.

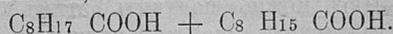
Въ нижеслѣдующемъ изложенъ способъ, по которому удалось замѣнить бромъ и іодъ болѣе дешевымъ хлоромъ, а углеводороды синтетическаго происхожденія — фракціями природной нефти, представляющей, какъ извѣстно, смѣсь углеводородовъ циклическихъ и — съ открытой цѣпью. Получаемыя по предлагаемому способу нефтяныя кислоты могутъ служить исходнымъ матеріаломъ для

синтеза жировыхъ веществъ (комбинированіемъ этихъ кислотъ съ глицериномъ), сложныхъ эфировъ, а также для производства мыла.

Если взять исходнымъ веществомъ нефтяную фракцію, напримѣръ, кипящую при 115°—120°, то при ея охлореніи получается продуктъ съ температурой кипѣнія 167°—170°, который состоитъ изъ смѣси хлоридовъ.



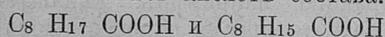
Вводя послѣдовательно въ реакцію магній и угольную кислоту, мы получаемъ изъ этихъ хлоридовъ соответствующія предѣльныя кислоты;



Реакція ведется слѣдующимъ образомъ: смѣсь хлоридовъ растворяется въ 3—4 объемахъ безводнаго эфира; затѣмъ вносится магній въ видѣ сухого порошка (I атомъ на молекулу хлорида, въ данномъ случаѣ 48 гр. магнія на 295 гр. хлорида). Для ускоренія начала реакціи полезно прибавить самое незначительное количество іода (0,1—0,3 гр.) или непродолжительное время пропускать въ эфирный растворъ струю сухого хлористоводороднаго газа. Начавшаяся вскорѣ реакція протекаетъ вполне равномерно и, смотря по количеству взятаго хлорида, заканчивается въ теченіе 1—2 часовъ, причемъ только небольшая часть магнія остается невошедшей въ реакцію. Затѣмъ въ этотъ же аппаратъ, заключающій продуктъ реакціи магнія на хлоридъ, вводится при охлажденіи сухая угольная кислота; ея дѣйствіе наступаетъ немедленно и сопровождается

значительнымъ разогрѣваніемъ. Обратнo поставленнымъ холодильникомъ большая часть эфира удерживается въ аппаратѣ, насыщенная же эфиромъ и непоглощенная угольная кислота отводится въ слѣдующій аппаратъ для той же реакціи. Спустя часъ или два времени все содержимое аппарата превращается въ полутвердую массу комплексныхъ магниѣ - органическихъ соединений. Послѣ отгонки большей части эфира, полутвердая масса продуктовъ реакціи вносится для разложенія въ сосудъ, содержащій воду слегка подкисленную соляною или сѣрною кислотою. Образовавшаяся магниѣва соль органическихъ кислотъ остается въ водномъ растворѣ, въ эфирномъ же растворѣ находятся нейтральные продукты реакціи. Водный растворъ магниѣвой соли кислотъ отдѣляется отъ эфирнаго слоя при помощи крана на днѣ сосуда, имѣющаго форму большой дѣлительной воронки, и разлагается избыткомъ соляной или сѣрной кислоты. Выдѣленные при этомъ органическія кислоты для дальнѣйшей очистки подвергаются обращенію въ соли, эфиры или фракціонированной перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ.

Для взятаго примѣра весь продуктъ (60% теор. выхода) перегоняется при 12 м/м давления въ предѣлахъ 128°—132° и представляетъ собою смѣсь кислотъ состава:



Первая кислота изомерна съ нормальной нониловой (пеларгоновой) кислотой, вторая — съ гексагидроксениловой кислотой. Какъ одноосновныя кислоты, онѣ охарактеризованы рядомъ производныхъ: хлорангидриды, эфиры, соли.

Исходя изъ нефтяной фракціи 80°—85° и 100°—105°, можно получить этимъ способомъ въ такихъ же хорошихъ выходахъ жирныя кислоты циклическаго строенія со-

става $C_7 H_{12} O_2$ съ температурой кипѣнія 121°—122° и $C_8 H_{14} O_2$ съ температурой кипѣнія 129°—130° при 14 м/м давления.

Такимъ образомъ добываніе органическихъ кислотъ и ихъ производныхъ изъ нефти сводится къ слѣдующему: та или другая фракція нефти переводится въ хлоридъ, послѣдній растворяется въ эфирѣ, и въ продуктъ реакціи этого раствора съ магниемъ вводится при охлажденіи угольная кислота. Образовавшіяся при этомъ сложныя магниѣорганическія соединения разлагаются послѣдовательно водой и соляной или сѣрной кислотой; выдѣленные органическія кислоты, смотря по ихъ характеру, подвергаются дальнѣйшей очисткѣ: перегонкѣ въ вакуумъ, что достаточно для цѣлей комбинированія ихъ съ глицериномъ (полученіе жировъ), превращенію въ соответствующія соли или иныя производныя, характерныя для данной кислоты.

Соли натрія и калия служатъ для полученія мыла.

Предметъ привилегіи.

(Ст. 20, п. 4 и ст. 22 Положенія о привилегіяхъ на изобр. и усоверш.).

Способъ полученія изъ углеводородовъ нефти кислотъ жирнаго и гидроароматическаго ряда, отличающійся тѣмъ, что на моноклориды изъ углеводородовъ нефти, въ эфирномъ растворѣ, дѣйствуютъ металлическимъ магниемъ, затѣмъ пропускаютъ сухой угольный ангидридъ, послѣ чего образовавшееся соединеніе углекислоты съ металлоорганическимъ соединеніемъ разлагаютъ водой, подкисленной соляной или сѣрной кислотой, и изъ воднаго раствора магниѣвыхъ солей органическія кислоты выдѣляютъ соляной или сѣрной кислотой.