

происходит очень легко при нагревании даже с водными щелочами, однако осуществление реакции затрудняется чрезвычайно большой склонностью к полимеризации образующегося во время реакции дихлорбутадиена (полимеризующегося в 2000 раз быстрее изопрен). Пол меризация особенно ускоряется при нагревании.

При получении нами дихлорбутадиена вышеуказанным методом, несмотря на большие количества взятого стабилизатора, продукт реакции значительно полимеризовался.

Нами 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 получен непрерывным способом хлорирования 1,3-дихлорбутена-2 в 2,3,4-трихлорбутен-1 в реакторе, изображенном на рисунке 1. Хлор и дихлорбутен подаются снизу колонки параллельно, в молярных соотношениях 1:1, при температуре -15° . Для удаления образующегося хлористого водорода реакция ведется в токе азота. Продукты хлорирования отбираются сверху колонки непрерывно и разгоняются на ректификационной колонке. Выход 2,3,4-трихлорбутена-1, рассчитанный на прореагировавший 1,3-дихлорбутен-2, достигает 80–85%. Варьирование температуры реакции от 0° до -25° подтвердило, что понижение температуры благоприятно влияет на выход трихлорбутена.

Разработаны два варианта отщепления хлористого водорода от трихлорбутена. В первом варианте отщепление осуществлялось водным раствором едкого натра при $50-55^{\circ}$ и пониженном давлении (до 50 мм), что создавало возможность удаления из реакционной среды образующегося дихлорбутадиена. Реакция велась при перемешивании и постепенной подаче исходного продукта в щелочь. Этим способом удалось получить 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 с выходом 60–65%.

Очень хорошие результаты были получены при применении жидкого аммиака, который как галоидоводородотщепляющий агент впервые применялся ранее Погосяном совместно с одним из нас [4]. При простом смешивании трихлорбутена с избытком жидкого аммиака в пределах температуры его кипения ($-35 \div -33^{\circ}$), при котором трихлорбутен в нем полностью растворяется, и оставлении на ночь для испарения жидкого аммиака получается 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 почти с количественным выходом. При этом полимеризация дихлорбутадиена и другие побочные реакции практически не происходят:



Отщепление хлористого водорода жидким аммиаком имеет и то преимущество, что отщепляющийся хлористый водород не теряется, а превращается в пригодный продукт — хлористый аммоний.

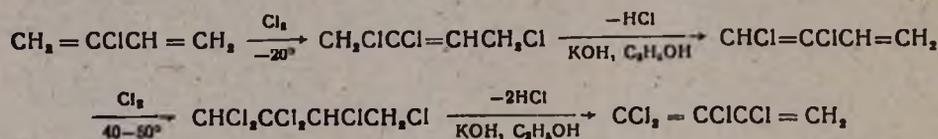
1,2,3-Трихлорбутадиеи-1,3 нами получен исходя из того же 1,3-дихлорбутена-2 хлорированием его, как указывалось выше, сначала в 2,3,4-трихлорбутен-1, а затем в 1,2,2,3,4-пентахлорбутан и отщеплением от последнего двух молекул хлористого водорода.

Хлорирование трихлорбутена в пентахлорбутан проводилось также в реакторе непрерывного действия при подаче трихлорбутена и хлора (с некоторым избытком) снизу колонки. Температура хлорирования поддерживалась при 0° . Выход пентахлорбутава почти количественный.

Процесс хлорирования 1,3-дихлорбутена-2 до пентахлорбутана можно вести одностадийно, однако при таком ведении процесса не обеспечивается достаточная чистота пентахлорбутана, а следовательно, и полученного из него трихлорбутиадена.

Отщепление хлористого водорода от пентахлорбутана велось действием спиртового раствора едкого натра при температуре 20—30°. Продукт реакции был выделен огонкой с водяным паром после нейтрализации избытка щелочи углекислотой. Скорость полимеризации трихлорбутиадена равна 120, поэтому большой опасности полимеризации при получении нет. Выход, рассчитанный на пентахлорбутан, составляет 75—80%.

Синтез 1,1,2,3-трихлорбутиадена-1,3 нами осуществлен следующим путем:

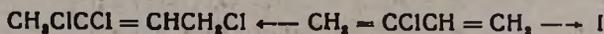


Хлоропрен хлорировался непрерывным способом в специальной аппаратуре (рис. 2), позволяющей создавать циркуляцию растворителя (хлороформ, четыреххлористый углерод), что дает возможность с наименьшим количеством растворителя создавать большое разбавление и быстро удалять хлорированные продукты из реакционной зоны, предотвращая их дальнейшее хлорирование. При этом важными факторами, влияющими на выход 1,2,4-трихлорбутена-2, являются скорость подачи хлоропрена и хлора в реактор и температура реакции. Понижение температуры реакции и уменьшение скорости подачи хлоропрена и хлора способствуют повышению выхода 1,2,4-трихлорбутена-2. Удовлетворительные результаты (66,7%) были получены при температурах реакции $-20 \div -25^\circ$ и при подаче по одному моллю хлоропрена и хлора в выбранный нами реактор в течение 3 часов.

Таким образом, разработанный нами способ хлорирования дает возможность хлорировать хлоропрен и подобные ему легко полимеризующиеся и энергично реагирующие с хлором вещества, выделяя с хорошим выходом первоначальный продукт реакции.

1,2,4-Трихлорбутен-2 хлорированием хлоропрена впервые был получен Карозером и сотрудниками [2]. Хлорирование проводилось при $-f0 \div -70^\circ$, в результате была получена трудно фракционирующаяся смесь. Более 5% составляли смолистые продукты; выход основного продукта не превышал 25—30%.

В дальнейшем Петров [5] более подробно исследовал процесс хлорирования хлоропрена, проводя реакцию при $-5 \div -10^\circ$ в хлороформе с молярным количеством хлора. Было показано, что при этом в основном образуется смесь двух трихлоридов в результате 1,4- и 1,2-присоединения хлора:



Петрову удалось выделить сырой 1,2,4-трихлорбутен-2 с выходом 21%. Выход 2,3,4-трихлорбутена-1 был сравнительно мал.

1,2-Дихлорбутадиен-1,3 получен из 1,2,4-трихлорбутена-2 по способу Петрова [5].

Хлорирование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 до 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана проводилось одностадийно в растворе четыреххлористого углерода, при 45—50° и освещении электрической лампой. Выход гексахлорида после 15-часового хлорирования достигает 90%.

1,1,2,3 Тетрахлорбутадиен-1,3 получался из гексахлорбутана отщеплением двух молекул хлористого водорода действием спиртового раствора едкого кали.

Структура полученного мономера подтверждена физическими константами, анализом на хлор и ИК-спектром.

На основании синтезированных мономеров в лаборатории полимеризации ВНИИполимера получены сополимерные с хлоропреном каучуки и латексы, обладающие некоторыми ценными свойствами.

Экспериментальная часть

Получение 2,3,4-трихлорбутена-1 непрерывным хлорированием 1,3-дихлорбутена-2. Через боковую трубку в нижнюю часть реактора (1) (рис. 1) из градуированной капельной воронки (2) непрерывно, равномерным потоком подавался 1,3-дихлорбутен-2 (реактор заранее заполнялся дихлорбутеном) с т. кип. 124—127°/6 0 мм. Туда же через другую боковую трубку, конец которой на несколько см выше первого, подавались из баллонов хлор и азот. Отвод хлорированных продуктов производился самотеком из боковой трубки (3). Образовавшийся хлористый водород, выдуваемый азотом, выходил в атмосферу из верхнего отвода (4) реактора. Реакционная смесь в реакторе охлаждалась при помощи смеси ацетона и твердой углекислоты, находящейся в ванне (5). Подача хлора и азота регулировалась реометрами. Дихлорбутен и хлор вводились в реактор в молярных соотношениях со скоростью 100 г/час и 19 л/час (при 680 мм, 20°) соответственно. При этом хлор в реакционном пространстве (высота реакционной части колонки 200 мм, диаметр 50 мм) в основном расходуется.

После нескольких часов работы системы отбирались порции хлорированного продукта, соответствующие подаваемым порциям исходного дихлорида (несколько сот граммов), и фракционировались на колонке высотой 80 см. При этом отделялся 2,3,4-трихлорбутен-1; т. кип. 157—160°/680 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,3240. M_{R_D} найдено 35,071; для $C_4H_3Cl_3F$ вычислено 34,81. Эти константы близки к приведенным в литературе [2]. Выделенный при ректификации непрореагировавший дихлорбутен (фракция до 127°, обратно подавался на хлорирование.

Результаты некоторых опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Т. хлорирования в °С	Количество ди- хлорбутена в г	Выделенные при 680 мм фракции в г				Выход трихлорбутена в %	
		до 127°	127—157°	157—160° (трихлор- бутен)	выше 160°	рассчитано	
						на взятый дихлор- бутен	на прореаги- ровавший дихлорбутен
0	300	29,8	46,5	221,5	98,6	57,8	59,9
—5	400	33,0	42,6	299,7	131,1	58,7	63,9
—10	350	54,9	38,4	282,2	62,3	63,2	74,9
—15	400	56,4	15,2	364,8	34,0	71,5	83,2
—15	800	142,3	26,1	600,3	102,3	67,6	83,4
—20	350	59,9	23,8	306,5	34,9	68,6	82,8
—25	400	71,1	14,9	371,2	30,6	72,7	88,4

Отщепление хлористого водорода от 2,3,4-трихлорбутена-1 водным раствором едкого натра при пониженном давлении. Опыт проводился в колбе с механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником. Конец холодильника через резиновую трубку был плодно соединен со змеевиковым приемником, охлажденным льдом. Другой отвод змеевика соединен с насосом.

В колбу бралось 100 г 40%-ного водного раствора едкого натра и при перемешивании из капельной воронки при температуре реакции 50—55° и остаточном давлении 50 мм в течение 6 часов по каплям подавалось 80 г (0,5 моля) 2,3,4-трихлорбутена-1, смешанного с 2—3 г стабилизатора—Неозона „Д“ (N-фенил-β-нафтиламин). По мере прибавления трихлорбутена образовавшийся 2,3-дихлорбутадие-1,3 отгонялся вместе с водой при 28—30° (показание термометра на дефлегматоре). После подачи трихлорбутена перемешивание и нагревание под уменьшенным давлением продолжалось в течение еще одного часа. Полученный в приемнике масляный слой отделялся от воды, стабилизировался *n*-изобутилкateхином, сушился хлористым кальцием и подвергался фракционировке под уменьшенным давлением (80 мм). Получено 42,2 г (68,8%) 2,3-дихлорбутадие-1,3, кипящего при 40—42°/80 мм; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,1800. M_{RD} найдено 29,5; для $C_4H_4Cl_2F$ вычислено 29,8. Константы соответствуют литературным данным [1].

Из реакционной колбы выделено также около 10 г полимерного продукта.

Отщепление хлористого водорода от 2,3,4-трихлорбутена-1 жидким аммиаком. В литровую колбу, погруженную в охлаждающую смесь (ацетон—твердая углекислота) с температурой $-45 \div -40^\circ$, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, наливалось около 500 г жидкого аммиака. При температуре

—40 ÷ —35° и перемешивании к содержимому колбы из капельной воронки постепенно приливалось 478,5 г (3 моля) трихлорбутена, смешанного с несколькими г Неозона „Д“. Смесь оставялась в течение 12 часов при температуре —35 ÷ —33°, после чего избыточное количество жидкого аммиака постепенно испарялось по мере повышения температуры охлаждающей смеси до комнатной. Выделившийся аммиак конденсировался в охлажденном змеевике для повторного употребления. Оставшаяся в реакционной колбе масса представляла собой хлористый аммоний, пропитанный 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 и непрореагировавшим трихлоридом. Полимеры отсутствовали. К смеси

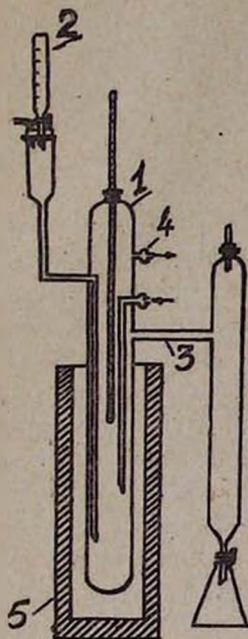


Рис. 1.

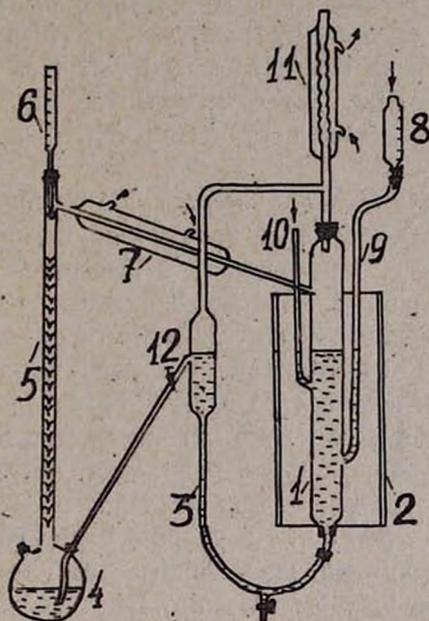


Рис. 2.

прибавлялась вода для растворения хлористого аммония, масляный слой еще раз промывался водой для полного удаления аммиака и после сушки и стабилизации *n*-изобутилкатехином перегонялся при пониженном давлении (80 мм). Выделено 265,2 г продукта с т. кип. 40—42°/80 мм. Выход 71,8% теории. Обратно получено 91,1 г исходного трихлорбутена с т. кип. 80—85°/80 мм.

При повторении вышеописанного опыта с оставлением реакционной смеси в охлаждающей бане в течение суток было выделено 336,5 г 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (выход 91,2%). Для полученного продукта найдены n_D^{20} 1,4881; d_4^{20} 1,1800.

Из водного раствора выпариванием выделен хлористый аммоний с почти количественным выходом, рассчитанным на израсходованный трихлорбутен.

Получение 1,2,3,4-пентахлорбутана непрерывным хлорированием 2,3,4-трихлорбутена-1. Хлорирование проводилось аналогично хлорированию 1,3-дихлорбутена-2. Высота реакционной части колонки 500 мм, диаметр 50 мм. Трихлорбутен подавался со скоростью 100 г/час, хлор — с некоторым избытком (около 25%) — 21 л/час при 680 мм. Температура реакции поддерживалась при 0°. Отбор хлорированного продукта производился после нескольких часов работы хлоринатора. Хлорированный продукт после продувки азотом фракционировался при пониженном давлении. Выделена фракция с т. кип. 85—87°/10 мм; n_D^{20} 1,5155; d_4^{20} 1,5500 (по литературным данным, n_D^{20} 1,5157 [2]).

В одном из опытов хлорирования соответственно подаче 600 г трихлорбутена отобрано 841,4 г хлорированного продукта, при фракционировке которого выделены: 41,6 г вещества, кипящего при 85°, 768,2 г вещества с т. кип. 85—87°/10 мм (пентахлорбутан) и 4,9 г вещества, кипящего выше 87°. Выход пентахлорбутана составляет 88,6%.

Отщепление хлористого водорода от 1,2,2,3,4-пентахлорбутана. В литровую трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, бралось 170 мл этилового спирта, который охлаждался до 0° смесью льда и соли. При непрерывном перемешивании в реакционную колбу вносились порциями 120 г (3 моля) твердого едкого натра, одновременно из капельной воронки по каплям прибавлялось 229,5 г (1 моль) пентахлорбутана, к которому было прибавлено 5 г стабилизатора Неозона „Д“. Прибавление щелочи и хлорида (в течение 1,5 часов) производилось таким образом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при 20—30°. После подачи всего продукта при той же температуре перемешивание продолжалось еще 1,5 часа (до начала понижения температуры реакции).

По окончании реакции избыток щелочи нейтрализовался пропуском через реакционную смесь углекислого газа, после чего полученная масса подвергалась перегонке с водяным паром. Огон разбавлялся водой, выделившееся масло отделялось, сушилось хлористым кальцием, стабилизировалось *n*-изобутилкатехином и перегонялось при 25 мм остаточного давления. В результате получено 124,9 г 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 с т. кип. 55—57°/25 мм; n_D^{20} 1,5256; d_4^{20} 1,4000. MR_D найдено 34,51; для $C_4H_3Cl_3F_2$ вычислено 34,34. Константы близки к приведенным в литературе [1]. Выход 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 79,3%.

Получение 1,2,4-трихлорбутена-2 непрерывным хлорированием хлоропрена. Хлорирование хлоропрена осуществлялось при помощи установки, показанной на рисунке 2.

Реакционная колонка (1) (длина 600 мм, диаметр 25 мм), помещенная в металлическую ванну (2), снизу при помощи трубки (3) соединялась с двухтубусной круг-

лодонной котбой (4), снабженной дефлегматором (5) с термометром (6). Верхний отвод дефлегматора через холодильник (7) присоединялся к верхней части реактора. На высоте 200 мм со дна реактора припаяна трубка (9) с градуированной капельной воронкой (8) для подачи в реактор хлорэпрена и на высоте 300 мм припаяна другая трубка (10) для подачи хлора. Реактор снабжался также обратным холодильником (11).

Из 700 г взятого в качестве растворителя хлороформа 400 г наливались в реактор, а 300 г в испаритель (4). Охлаждением реактора смесью ацетон—твердая углекислота температура жидкости в реакторе поддерживалась при $-20 \div -25^\circ$. Испаритель нагревался при помощи водяной бани постепенно, так, чтобы хлороформ непрерывно отгонялся. Устанавливая таким образом циркуляцию растворителя (700—750 г/час), одновременно в реактор подавали хлоропрен и хлор в молярных соотношениях 1:1. Количество хлора регулировалось реометром. Хлоропрен, стабилизированный гидрохиноном (1,5—2 г на каждый моль хлоропрена), подавался из капельной воронки. После окончания хлорирования циркуляция растворителя продолжалась еще час. Затем хлороформ отгонялся (при закрытом кране 12) от хлорированной смеси. Оставшиеся в испарителе продукты хлорирования фракционировались при 10 мм остаточного давления. Выделена фракция, кипящая при $67-70^\circ$.

В одном из опытов подавалось 88,5 г (1 моль) хлоропрена и 26,9 л (1 моль при 20° , 680 мм) хлора в реактор в течение 3 часов. В результате получено 106,1 г фракции с т. кип. $67-69^\circ/10$ мм; n_D^{15} 1,5119, что соответствует данным, приведенным в литературе для 1,2,4-трихлорбутена-2 [2]. Выход трихлорбутена 66,7% теории.

Получение 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана хлорированием 1,2-дихлорбутадиена-1,3. 1,2-Дихлорбутадиен-1,3 получен из 1,2,4-трихлорбутена-2 по описанному способу [5]. В реакционную колбу с термометром, механической мешалкой и обратным холодильником бралось 61,5 г (0,5 моля) 1,2-дихлорбутадиена-1,3 (т. кип. $45-47,5^\circ/85$ мм; n_D^{20} 1,5072; d_4^{20} 1,1980), 2—3 г *n*-изобутилкатехина и 100 г четыреххлористого углерода в качестве растворителя. При непрерывном освещении снаружи электрической лампой в смесь пропускался хлор с небольшим избытком. В результате реакции в начале опыта температура смеси поднялась до $45-50^\circ$; такая температура поддерживалась нагреванием до конца опыта. Процесс осганавливался после достижения привеса, соответствующего образованию гексахлорбутана, что достигалось после 15—16 часов хлорирования.

После отгонки растворителя под уменьшенным давлением (100 мм) продукты хлорирования фракционировались. Получено 119,1 г (89,8%) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана; т. кип. $112-114^\circ/10$ мм, $99-100^\circ/5$ мм (в литературе [6] указана т. кип. $100-109^\circ/0,9$ мм); n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,6363. M_{R_D} найдено 49,84; вычислено 49,87.

Найдено %: Cl 79,51

$C_4H_4Cl_6$. Вычислено %: Cl 80,10.

Получение 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3. В круглодонную трехтубусную колбу с механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой бралось 84 мл этилового спирта и 84 г (1,5 моля) едкого кали. При перемешивании из капельной воронки по каплям прибавлялось 132,5 г (0,5 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана, содержащего 2—3 г Неозона „Д“. После окончания самопроизвольной реакции смесь перемешивалась и нагревалась еще 5 часов, а затем подвергалась перегонке с водяным паром. Отогнавшийся масляный слой отделялся, сушился хлористым кальцием, стабилизировался *n*-изобутилкатехином и подвергался фракционировке под уменьшенным давлением. Выделено 59,5 г (62,1%) продукта с т. кип. 55—57°/10 мм; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 1,4649. M_{RD} найдено 40,00; вычислено 39,21. Полученные данные близки к константам, указанным в литературе [7].

Найдено %: Cl 73,5

$C_4H_2Cl_4$. Вычислено %: Cl 73,9.

ИК-спектр показал наличие винилиденовой группы (>C=CH_2) в области поглощения 889 см^{-1} .

В ы в о д ы

Разработан удобный способ получения 2,3-дихлорбутадиена-1,3 из побочного продукта хлоропренового производства 1,3-дихлорбутена-2. Из дихлорбутена низкотемпературным непрерывным хлорированием получается 2,3,4-трихлорбутен-1 (выход 85%), который дегидрохлорируется жидким аммиаком в дихлорбутадиен с почти количественным выходом.

Улучшен способ получения 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3. Непрерывным двухстадийным хлорированием 1,3-дихлорбутена-2 получается 1,2,2,3,4-пентахлорбутан, который дегидрохлорируется в трихлорбутадиен действием едкого натра. Выходы продуктов во всех стадиях высокие.

Синтезирован несимметричный тетрахлорбутадиен (1,1,2,3-тетрахлорбутадиен-1,3).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимерных продуктов

Поступило 9 IV 1964

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փափազյան, Ռ. Ա. Ղազարյան և Հ. Բ. Արսենյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈՒԴԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1. Բուժադիենի մի քանի բյուրածանցյալների մասին

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրենց հատկություններով տարբերվող նոր կառուցուկներ և լատեքսներ ստանալու նպատակով, մեզ հետաքրքրեց դիենների մի քանի հալոդանացի-

յալների, այդ թվում առաջին հերթին 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի, 1,2,3-տրիքլորբուտադիեն-1,3-ի և 1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ի սինթեզը:

Մշակել ենք 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի ստացման նոր հարմար եղանակ, ևլնելով քլորոպրենի արտադրության կողմնակի պրոդուկտ՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը ցածր ջերմաստիճանում անընդհատ քլորելով ստացել ենք 2,3,4-տրիքլորբուտեն-1 (85%⁰ ելքով), որը հեղուկ ամոնիակի միջոցով դիհիդրոքլորելով ստացվել է դիքլորբուտադիեն, համարյա քանակական ելքով: Դիքլորբուտադիենի ստացումը ցածր ջերմաստիճանում հեղուկ ամոնիակի օգնությամբ, ի տարբերություն գրականության մեջ հայտնի եղանակների (կծու հիմքերի սպիրտային կամ ջրային լուծույթների միջոցով), կանխում է ստացվող մոնոմերի պոլիմերացումը: Բացի այդ, մշակված եղանակը օգտավետ է նաև նրանով, որ անջատվող քլորաջրածինը վերածվում է արժեքավոր պրոդուկտի՝ ամոնիումի քլորիդի:

Վերամշակել ենք 1,2,3-տրիքլորբուտադիեն-1,3-ի ստացման եղանակը, ըստ որի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը անընդհատ քլորացմամբ երկու ստադիայով քանակական ելքերով փոխարկվում է 1,2,2,3,4-պինտաքլորբուտանի, որից հետագայում քլորջրածնի երկու մոլեկուլ պոկելով ստացված է 1,2,3-տրիքլորբուտադիեն-1,3 (87%⁰ ելքով): Սինթեզված է նաև ոչ սիմետրիկ տետրաքլորբուտադիենը (1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիեն-1,3):

Այս մոնոմերների հիման վրա ֆիլիպում ստացված են քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերացման նոր կաուչուկներ և լատեքսներ, որոնք բնորոշվում են մի քանի արժեքավոր հատկություններով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 2004 (1933); Патент США 1 965 369 (1932) [Zbl. 1935, 1, 3724].
2. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 1628 (1933).
3. Отчет НИЛ завода литер С № 521, 1938.
4. У. П. Погосян, Г. М. Мкрян, Авт. свидет. СССР 50533, 1937 [С. А. 31, 8549 (1937)]; Г. М. Мкрян, Сборник трудов хим. института Арм. ФАН СССР 2, 36 (1940); Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 5-6, 45 (1944).
5. А. А. Петров, ЖОХ 13, 102 (1943).
6. Патент ФРГ 1 000 797 [РЖХ 1959, 2, 5643].
7. Патент США 3 058 960 [С. А. 58, 3583 (1963)].