

УДК 547.332 : 632.951

ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕН

Л. М. Коган

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	396
2. Физические свойства	396
3. Химические свойства	398
4. Биологические свойства	402
5. Способы получения	403
6. Некоторые вопросы промышленного синтеза	410
7. Области применения	412

1. ВВЕДЕНИЕ

При замене всех атомов водорода в молекуле дивинила на атомы хлора образуется сравнительно мало известное соединение — гексахлорбутadiен-1,3 — тяжелая бесцветная жидкость с запахом скипидара.

Гексахлорбутadiен впервые описан в 1893 г. Бессоном¹, который выделил его из продукта термического превращения хлороформа. Гексахлорбутadiен, в отличие от дивинила, в химическом отношении сравнительно инертен и обладает рядом неожиданных свойств; по-видимому, это обстоятельство затрудняло его идентификацию и вызвало ряд противоречивых сведений о его химических свойствах.

Имеются указания²⁻⁴ об образовании гексахлорбутadiена при хлорировании углеводородов и их галоидопроизводных под давлением, но Фрувирт показал⁵, что получаемое при этом соединение является октахлорциклопентеном. Известны и противоположные ошибки. Акопян, Есаян и Мартиросян⁶ при хлорировании 1,3-дихлорбутена-2 выделили вещество, которое не смогли идентифицировать. Елинек и Гудлицкий⁷ показали, что это соединение представляет собой гексахлорбутadiен-1,3. Гексахлорбутadiен обладает полностью насыщенным характером⁵, не присоединяет хлора на солнечном свете, не реагирует по Дильсу — Альдуру, устойчив к кислотам и щелочам, в противоположность другим высокохлорированным ненасыщенным соединениям не образует с концентрированной серной кислотой карбоновых кислот и не реагирует с хлористым сульфуром в присутствии перекиси бензоила⁸. Позднейшими исследованиями внесены некоторые уточнения в перечисленные выше представления о свойствах гексахлорбутadiена.

Это соединение долгое время оставалось малоизвестным и только недавно начало приобретать практическое значение⁹.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гексахлорбутadiен — бесцветная жидкость с камфарным запахом¹⁰. Гексахлорбутadiен обладает следующими физическими свойствами: т. кип. 215°/760 мм⁵, т. пл. — 18,6°¹⁰, n_D^{20} 1,5557¹⁰, d_4^{20} 1,6794¹⁰, молярный

объем при абсолютном нуле равен 133 мл¹¹; молярная рефракция (без учета экзальтации сопряженных связей) 48, 94⁵. Давление пара при 142—144° равно 100 мм рт. ст., при 123° — 50 мм рт. ст., при 101° — 20 мм¹². Дипольный момент равен нулю¹³. Диэлектрическая постоянная при 20° равна 2,55^{11, 13}, а пробивное напряжение по различным данным составляет 194¹⁴, 200¹⁵ или 890¹⁶ кВ/см. Большая разница приведенных величин, возможно, зависит от чистоты испытанных образцов. Молекулярная поляризация равна 52,8 см³. Эта величина, как и следовало ожидать, при нулевом значении дипольного момента не зависит от температуры.

Вязкость достигает 2,446 сП при 37,8° и 1,31 сП при 98,9°⁸. В интервале 50—90° вязкость хорошо подчиняется уравнению $\eta = A + Q/RT$ ^{11, 16}, где Q — энергия активации при переходе частицы жидкости из одного положения равновесия в соседнее положение равновесия в той же жидкости. Поверхностное натяжение на границе с воздухом при 20° равно 35,9 дин/см¹⁷. Краевой угол гексахлорбутадиена на различных поверхностях указан в¹⁸⁻²⁰.

Родиг и Клосс¹² определили УФ-спектр, Счас и Шепард²³ — ИК-спектр, а Кольрауш и Виттек²⁴ и Батуев и Матвеева^{25, 26} — спектр комбинационного рассеяния гексахлорбутадиена и пришли к выводу, что молекула гексахлорбутадиена не имеет *транс*-конфигурации. Кольрауш и Виттек исключили также возможность плоской *цис*-конфигурации. Последнее базируется на том, что при плоской *цис*-структуре расстояние между крайними атомами хлора должно было бы быть равным 1,7 Å, т. е. меньше длины связи в молекуле хлора — 1,98 Å. На основании этого авторы полагают, что молекула гексахлорбутадиена имеет неплоскую конфигурацию. Одна половина молекулы, вероятно, повернута относительно другой так, что положение молекулы в целом соответствует минимум потенциальной энергии при учете отталкивания атомов хлора.

Счас и Шепард, на основании исследования гексахлорбутадиена при низких температурах, исключают возможность наличия смеси неплоских изомеров вращения. Они полагают, что возможны две пары различных минимумов кривой потенциальной энергии для вращения около С—С-связи. Эти минимумы должны находиться между максимумами, соответствующими неустойчивым *цис*- и *транс*-положениям и между 90°-ными максимумами, соответствующими наименее благоприятному перекрытию π -электронов двух двойных связей молекулы. Преобладание единственного изомера вращения означает, что либо один из этих минимумов значительно глубже другого, или, что стерические эффекты так велики, что имеется единственная пара минимумов сблизи 90°-ного положения. Этот последний тип конфигурации предполагают Кольрауш и Виттек и подтверждают Счас и Шепард.

Время жизни фосфоресцирующего триплетного состояния гексахлорбутадиента колеблется от 1 до 10 сек²⁷. Энергия триплетного состояния с учетом нулевой энергии молекулы равна 75 ккал.

Физические свойства смесей гексахлорбутадиена с другими соединениями мало исследованы. Известно понижение температуры замерзания гексахлорбутадиена при добавке к нему гексахлорпропилена²⁸.

Исследованы¹¹ некоторые физические свойства смеси гексахлорбутадиена с минеральным маслом на базе парафина (с молекулярным весом 263 и $d_4^{20} = 0,8825$) и показан положительный эффект изменения объема с максимумом для эквимольной смеси и увеличение разности объема по мере повышения температуры.

Молярная поляризация смеси гексахлорбутадиена с минеральным маслом (имеющим диэлектрическую постоянную 2,215D и молярную поляризацию 86 см³) линейно повышается по мере увеличения доли масла в смеси. Это указывает, что отмеченный выше эффект изменения объе-

ма при смешении обеих жидкостей следует рассматривать как эффект упаковки молекул этих жидкостей.

Изучена зависимость вязкости от состава смеси (рис. 1). Отклонение кривой $\lg \eta = f(n)$ (где n — молярное содержание масла в смеси) при постоянной температуре, от прямой линии указывает на наличие эффекта межмолекулярного взаимодействия обоих соединений. Бергер и Ергес¹¹ определили разность между экспериментальным значением

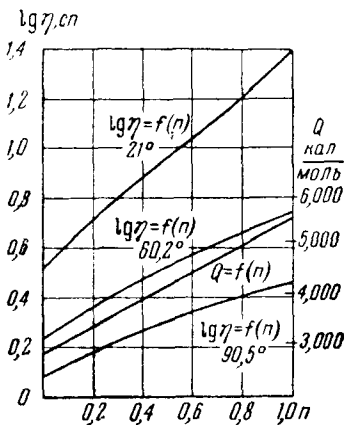


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости и энергии активации смеси гексахлорбутадиена с минеральным маслом от состава смеси. Q — для температур 60—90°

$\ln \eta$ и вычисленным по уравнению $\ln \eta = A + Q/RT$ ¹⁶. Эта разность имеет положительное значение и зависит от добавочного к энергии активации количества тепла ΔQ , выделяемого вследствие процесса смешения обеих жидкостей. При низких температурах эта величина находится в пределах точности измерений. Для 60° и 90° и эквимолекулярной смеси, значение ΔQ оказывается равным соответственно 40 и 60 ккал.

Эллисон и Цисман¹⁷ изучили уменьшение величины поверхностного натяжения раствора глубоко фторированного нонилбутирата $H(CF_2)_3COOCH_2(CF_2)_8H$ в гексахлорбутадиене по мере увеличения концентрации раствора и нашли, что поверхностная активность повышается экспоненциально с увеличением разности между поверхностным натяжением раствора и чистого эфира.

Штригель¹⁴ определил коэффициент импульса и другие электрические характеристики смесей гексахлорбутадиена с транс-

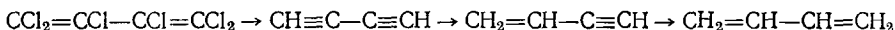
форматорным маслом и установил, что при содержании 3% гексахлорбутадиена в смеси пробивное напряжение равно 125 кВ/см, тогда как у чистых гексахлорбутадиена и минерального масла оно равно 194 и 154 кВ/см. Изучена растворимость хлора и двуокиси углерода в гексахлорбутадиене²⁹.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакции. Фрувирт первый изучал химические свойства гексахлорбутадиена и показал⁵, что при его восстановлении водородом в момент выделения образуется бутadiен.

Цинковая пыль в кипящем спирте восстанавливает гексахлорбутадиен до диацетиленов с выходом 25%³⁰.

Можно полагать, что восстановление гексахлорбутадиена протекает ступенчато по следующей схеме:



При восстановлении гексахлорбутадиена окисью дейтерия и цинком образуется целиком дейтерированный дивинил³⁰⁻³². При длительном барботировании кислорода, содержащего 1% хлора (165—180°) через гексахлорбутадиен, половина исходного вещества превращается в различные кислородсодержащие соединения, основным из которых является $CCl_3-CO-CCl_2-COCl$ ³³.

Гексахлорбутадиен не реагирует с хлором при пропускании через полую трубку при 500°³⁴, но при пропускании при 450° смеси хлора и гексахлорбутадиена через трубку, заполненную диатомитом, 15—20% исходного соединения подвергается деструкции^{34, 35}.

Гексахлорбутadiен не хлорируется на свету⁷, но при освещении обоих соединений в запаянной трубке и температуре выше 25° образуется гексахлорэтан⁸. Несколько позднее³⁴ путем продолжительного воздействия хлора на гексахлорбутadiен на ярком солнечном свете при 10—20° также получен гексахлорэтан с почти количественным выходом. Деструктивное хлорирование гексахлорбутadiена на свету ускоряется добавкой хлорного железа³⁶. В этом случае реакция становится заметной уже при 0°.

На основании описанного представлялось трудно осуществимым присоединение хлора по двойным связям гексахлорбутadiена. Это заключение было подкреплено опытами Мак Би и Хаттона⁸, которые безуспешно пытались провести реакцию в запаянной трубке на свету в диапазоне от —70 до 75°, а также работой Родига³⁶, не сумевшего присоединить газообразный хлор к гексахлорбутadiену при повышении температуры вплоть до 200°. Однако при длительном выдерживании смеси гексахлорбутadiена и жидкого хлора на дневном свету в запаянных ампулах³⁶ хлор присоединяется по двойным связям гексахлорбутadiена. Основными продуктами реакции были октахлорбутен и декахлорбутан, в зависимости от молярного соотношения исходных соединений.

Наибольшее число реакций гексахлорбутadiена связано с его фторированием, что объясняется сравнительной легкостью проведения этой реакции. Применяя различные фторирующие агенты, как-то фтор^{37, 39}, фтористый водород^{39—41}, треххлористый фтор^{42—44}, четырехфтористый селен⁴⁵ и такие катализаторы, как треххлористую сурьму, пятифтористую сурьму, перекись свинца и проводя реакцию в жидкой или газовой фазе, получают различные полихлорфторбутаны и полихлорфторбутилены.

При фторировании гексахлорбутadiена фтористым водородом в присутствии перекиси свинца Хен и Уоллс⁴¹ получили гексахлордифторбутен.

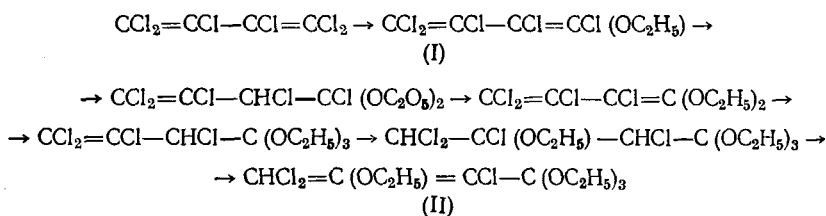
Криницкий и Карарт³⁵ установили, что гексахлорбутadiен сохраняет устойчивость при нагревании до 500° по крайней мере в течение 12—15 сек. Однако при повышении температуры до 650°, Мамедалиев с сотрудниками⁴⁶ наблюдали образование гексахлорбензола, количество которого резко возрастает в присутствии четыреххлористого углерода и становится заметным уже при 550°. Показано⁴⁷, что хотя гексахлорбутadiен не имеет температуры вспышки, он способен воспламеняться при разбрызгивании в струе кислорода с концентрацией последнего 77%. Температура самовоспламенения гексахлорбутadiена равна 537°.

При пропускании газообразного хлора через кипящий гексахлорбутadiен, в котором суспендированы окислы некоторых металлов, образуется небольшое количество фосгена и четыреххлористого углерода⁴⁸. Авторы работы, к сожалению, не сообщают был ли затемнен реакционный сосуд, и поэтому не ясна роль света в этой реакции.

В результате нагревания при энергичном перемешивании равных объемов гексахлорбутadiена и разбавленного раствора бикарбоната натрия в присутствии железа при 100° в течение 4 часов было получено только 0,006 мг хлориона на 1 г исходного хлоруглерода⁸. Возможно, что столь незначительная степень гидролиза гексахлорбутadiена обусловлена указанной выше чрезвычайно малой растворимостью этого соединения в воде.

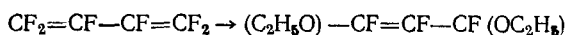
Гексахлорбутadiен устойчив по отношению к сильным минеральным кислотам, к водным растворам щелочей⁴⁹ и водным растворам сульфидов щелочных металлов при кипячении⁴⁰. Последние два факта, по-видимому, также объясняются чрезвычайно низкой растворимостью гексахлорбутadiена в воде, так как в спиртовом растворе это соединение заметно разлагается щелочью. Установлено⁴⁹, что в этом случае сначала образуется 1-этоксипентахлорбутadiен (I), который затем пре-

вращается в 2,4,4,4-тетраэтоксид-1,1,3-трихлорбутен (II). Авторы предложили интересную схему реакций, с различным характером присоединения спирта по обоим концам молекулы:



В случае использования этилата натрия реакция протекает более интенсивно.

Эти уравнения интересно сопоставить со схемой омыления гексафторбутадиена-1,3, предложенной Кнуныцем, Дяткиным и Германом⁵¹.



Гексахлорбутадиев вступает в реакцию Вюрца, которая проходит количественно⁵²; это делает возможным применение известного метода анализа хлорпроизводных по Степанову к определению гексахлорбутадиев.

Дай⁵³ взял патент на получение аддуктов гексахлорбутадиев с $\text{P}[\text{N}(\text{Alk})_2]_3$, где Alk содержит 1—4 атома углерода.

Аддукты, по-видимому, являются соединениями типа четвертичных аммониевых оснований. Они могут быть использованы в качестве инсектицидов и родентицидов.

Гексахлорбутадиев⁸ не реагирует с хлористым сульфуром в присутствии перекиси бензоила, и, в отличие от дивинила, не образует аддуктов с дигалоидкарбенами⁵⁴.

Фрувирт⁵ сообщил, что гексахлорбутадиев не взаимодействует ни с малеиновым ангидридом, ни с хиноном, т. е. не вступает в реакцию Дильса—Альдера. Но Мамедалиев, Гусейнов и Грейвус⁵⁵ недавно опубликовали результаты проведенного ими диенового синтеза с использованием гексахлорбутадиев в качестве диеновой составляющей, причем получен ангидрид гексахлорциклогександикарбоновой кислоты с количественным выходом.

Реакция Дильса—Альдера производных дивинила, имеющих акцепторные заместители, мало изучена, в частности остается недостаточно известным влиянием накопления атомов хлора при двойной связи в молекуле бутадиев на реакционную способность полихлорбутадиев. Известно вступление в реакцию Дильса—Альдера малеинового ангидрида с 2-хлорбутадиевом, 2,3-дихлорбутадиевом⁵⁶ и 1,4-дихлорбутадиевом⁵⁷. Однако 2,4-дихлорбутадиев не удалось вовлечь в эту реакцию⁵⁸. Контакт 1,1,2-трихлорбутадиев с малеиновым ангидридом в течение 8 часов при 180° не привел к желаемой цели⁵⁹. 1,2,3-трихлорбутадиев как будто вступает в диеновую конденсацию⁶⁰. Затруднение, а затем исчезновение способности хлорпроизводных дивинила вступать в реакцию Дильса—Альдера в качестве диеновой составляющей при увеличении числа атомов хлора в молекуле можно объяснить заметной деполяризацией π -электронного облака трихлорвинильной группы. Это приводит к нарушению π — π -сопряжения двойных связей. Отсутствие стереоизомеров гексахлорбутадиев не позволяет представить молекулярный механизм реакции Дильса—Альдера с участием этого соединения в качестве диеновой составляющей. Поэтому опубликованный материал⁵⁵ требует тщательной экспериментальной проверки. Подтверж-

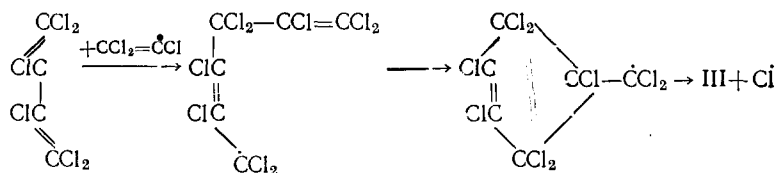
дение полученных данных открыло бы возможность синтеза большого числа новых интересных соединений, многие из которых нашли бы применение в качестве полупродуктов для получения полимеров, пестицидов и других полезных веществ.

Гексахлорбутadiен полимеризуется труднее, чем гексафторбутadiен-1,3⁶¹. По Фрувирту⁵, он не полимеризуется при давлении до 100 атм, а при давлении выше 1870 атм частично превращается в смолистые продукты⁶². Гоникберг и Жулин⁶³ поставили опыт полимеризации гексахлорбутadiена в стальной ампуле при 350° в течение 6 часов. Авторы не сообщают величину давления, но, по-видимому, оно достигало нескольких сот атмосфер. В продуктах реакции наряду с гексахлорэтаном был обнаружен углистый остаток, который, к сожалению, далее не был исследован. Отсутствием данных по строению молекул полученных полимеров не позволяет установить истинные исходные вещества этого процесса, в качестве каковых могли быть как гексахлорбутadiен, так и продукты его деструкции. Альфрей, Борер, Хаас и Левис⁶⁴ безуспешно пытались осуществить сополимеризацию гексахлорбутadiена со стиролом.

Под действием электрического разряда⁶⁵ протекает реакция между гексахлорбутadiеном и углеводородами (трансформаторным маслом) с образованием хлористого водорода, хлора, низкомолекулярных углеводородов и фосгена.

О действии радиации на гексахлорбутadiен в литературе нет сообщений. Но Хенглейн⁶⁶ в результате изучения радиолиза тетрахлорэтилена высказал предположение, что в этом процессе образуются радикалы $\text{CCl}_2=\dot{\text{C}}\text{Cl}$, которые при взаимодействии между собой превращаются в промежуточный продукт — гексахлорбутadiен.

По мнению Миллера и сотрудников⁶⁷, далее образуется дихлорметилгексахлорциклопентен (III) по схеме:



Особенности строения. Батуев и Матвеева²⁶ полагают, что обнаруженные ими две частоты в области частот двойных связей указывают на взаимодействие кратных связей, т. е. свидетельствуют о наличии их сопряжения. Авторы это подтверждают и значением усредненной частоты (1989 см^{-1}), которое оказалось меньше частоты колебания связи в молекуле тетрахлорэтилена (1571 см^{-1})⁶⁸. Наконец, большее значение частоты колебаний простой связи в молекуле гексахлорбутadiена (1170 см^{-1}) по сравнению с частотой колебания $\text{C}-\text{C}$ -связи в гексахлорэтане (854 см^{-1})⁶⁹ Батуев и Матвеева также связывают с наличием сопряжения. Учитывая другие возможные причины появления указанных частот, приведенные соображения не могут служить доказательством наличия сопряжения двойных связей.

Некоторое расхождение найденной молекулярной рефракции и вычисленной по атомным рефракциям с поправкой на двойные связи как будто указывает на известную экзальтацию. Это свидетельствует о наличии в такой системе повышенной поляризуемости молекулы и подвижности ее валентных электронов.

Неплоская конфигурация молекулы гексахлорбутadiена указывает на отсутствие или незначительную степень перекрывания электронных облаков π -связей, и позволяет предположить, что π -электроны двойных

связей в молекуле в большой мере локализованы и что сопряжение двойных связей отсутствует или имеет минимальное значение.

Нам представляется, что противоречивость полученных результатов связана с особенностями строения молекулы гексахлорбутадиена, наличие у которой шести атомов хлора определяет поведение этого диена. Мы имеем в виду сильные электрические поля, создаваемые электронами этих атомов и большую массу их ядер. Взаимодействие π -электронов двойных связей между собой, по-видимому, имеет второстепенное значение по сравнению с другими явлениями, и, в частности с взаимодействием электронов π - и σ -связей с неподеленными электронами атомов хлора. Возможно, известным подтверждением этого обстоятельства является некоторый сдвиг спектра поглощения в ультрафиолетовой области в сторону более длинных волн.

Имеющийся небольшой экспериментальный материал, к сожалению, почти не проливает света на этот вопрос. Родиг³⁶ указал, что среди продуктов присоединения одного моля хлора к гексахлорбутадиену преобладает симметричный изомер. Это обстоятельство могло бы служить подтверждением 1,4-присоединения. Автор, к сожалению, не привел доказательства получения октахлорбутена-2. По патентным данным, при реакции гексахлорбутадиена с фтористым водородом^{39, 40} наблюдается 1,4-присоединение, однако полученные соединения не идентифицированы⁴⁰. Неполучение до сего времени аддукта Дильса — Альдера (если не считать работы⁵⁵, требующей тщательной проверки) не может служить доказательством отсутствия сопряжения π -связей вследствие неплоской конфигурации молекулы. Меньшая прочность простой связи в молекуле гексахлорбутадиена по сравнению с молекулой бутадиена явствует из результатов хлорирования обоих соединений. Этот факт можно объяснить тем, что атомы хлора в молекуле гексахлорбутадиена сильно оттягивают σ -электроны симметрично построенной молекулы, уменьшая плотность электронного облака C—C-связи. При сопоставлении результатов исследований реакции присоединения хлора по месту двойной связи гексахлорбутадиена и тетрахлорэтилена видно, что этот процесс в первом случае протекает более вяло, чем во втором. Объяснение этому следует искать также в особенностях строения молекулы гексахлорбутадиена, которое может быть расшифровано дальнейшим изучением ее физических свойств и химических реакций.

4. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гексахлорбутадиен физиологически активен по отношению к растениям, насекомым и животным.

Раствор этого соединения в воде в концентрации 1—2 мг/л подавляет или сильно угнетает развитие зеленых, сине-зеленых и диатомовых водорослей⁶²: *Microcystis*, *Aphonizomenon*, *Scehedesmus*, *Oosyrtis*, *Navicula*, *Ciklotella*, *Pediastrum*, *Melosira*, *Coelastrum* и др.

Гексахлорбутадиен является гербицидом для узколистных сорняков (травы), развивающихся среди широколистных огородных культур⁷⁰, токсичен по отношению к ряду насекомых^{70—74} и к филлоксере винограда⁷⁵. Гексахлорбутадиен проявил высокую эффективность по отношению к зимующим яйцекладкам червеца комстока⁷⁶. (*Pseudococcus comstocki*), и в концентрации 0,05—20 мг/кг воды вызывает известную реакцию некоторых рыб, не приводящую, однако, к каким-либо существенным физиологическим изменениям⁷⁷.

О действии гексахлорбутадиена на теплокровных и человека в литературе упоминается лишь, что вдыхание его паров вызывает головные боли⁷⁸ и что эти пары ядовиты⁷⁹. Можно предположить, что вещество действует на живую клетку в основном как физический яд, т. е. нарушает ее физико-химическую структуру, в частности коллоидное состояние.

5. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Способы получения гексахлорбутадиена могут быть разделены на три группы. В первой группе методов исходными веществами служат углеводороды, содержащие меньше четырех атомов углерода в цепи. При этом метан или углеводороды C_2 превращаются в промежуточные продукты или полупродукты, содержащие четыре атома углерода в молекуле, которые затем превращаются в гексахлорбутадиен. Во второй группе исходят из углеводородов C_5 . Гексахлорбутадиен в этом случае образуется вследствие деструкции углеродного скелета молекулы. Наконец, в третью группу включены способы, в которых используют готовую углеродную цепь C_4 нормального строения.

А. Получение гексахлорбутадиена из углеводородов C_1 и C_2 . Толочко и Клинг⁸⁰, пропускали смеси метана с избытком хлора при 400° через трубку, заполненную пемзой, и нашли в продуктах реакции небольшое количество гексахлорбутадиена.

Бессон еще в 1893 г.¹ опубликовал работу по термическому превращению хлороформа в гексахлорбутадиен. Недавно⁸¹ показано, что, несмотря на неточное описание Бессоном гексахлорбутадиена, это соединение действительно получается из хлороформа. В проточной установке выход гексахлорбутадиена из хлороформа при 550° составил 15,6%. Уменьшение продолжительности процесса при повышении температуры, равно как и увеличение времени пребывания реагирующих веществ в зоне реакции при пониженной температуре, приводят к уменьшению выхода гексахлорбутадиена.

Наибольшее число публикаций относится к получению гексахлорбутадиена из соединений, синтезируемых из ацетилен. Фрувирт⁸⁴ предложил получать гексахлорбутадиен из ацетилен и хлора в одну технологическую стадию при $600\text{--}950^\circ$. Выход целевого вещества составил 40%. Можно предположить, что получение гексахлорбутадиена по этому способу протекает через диацетилен, гексахлорбутен и октахлорбутан по схеме, изложенной ниже⁸³. Описанный способ позволяет получить требуемый продукт наиболее коротким путем, исходя из углеводорода. Трудность его осуществления связана с необходимостью отвода большого количества тепла, а также с рециркуляцией значительного количества гексахлорбутадиена. Предложен⁸², аналогичный по химизму процесс, в котором исходят из диацетилен⁹³: сначала хлорируют диацетилен при температуре от -30 до -25° , и получают смесь изомеров 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2 с выходом 73—80%; эту смесь дальнейшим хлорированием жидким хлором под давлением при длительном освещении кварцевой лампой превращают в 1,1,2,2,3,3,4,4-октахлорбутан с 76—91%-ным выходом; при дегидрохлорировании октахлорбутана водно-спиртовым раствором едкого натра⁸⁴ получают гексахлорбутадиен с выходом 67%. Учитывая, что диацетилен является основным побочным продуктом при получении ацетилен из углеводородов, этот метод практически может представлять интерес.

Следует указать, что дегидрохлорирование октахлорбутана можно проводить также по Родигу⁸⁵ при помощи различных металлов в эфирном растворе в присутствии хлористого алюминия, а также нагреванием октахлорбутана при $190\text{--}200^\circ$ в присутствии хлорного железа⁸⁴.

Келлер и Кайсер⁸⁶ предложили получать гексахлорбутадиен в две стадии, исходя из моновинилацетилен через 1,2,3,3,4,4-гексахлорбутан.

Предложен⁸⁷ способ получения гексахлорбутадиена из бутиндиола. Бутиндиол подвергают воздействию хлористого тиюнила по методике Джонсона⁹³; полученный 1,4-дихлорбутин хлорируют при температуре от -40 до -50° и получают 1,2,2,3,4-гексахлорбутан с выходом ~98%, который затем подвергают дегидрохлорированию едким кали с выходом 50%. Затем 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен хлорируют в присутствии трех-

хлористой сурьмы при 30—50° в гексахлорбутен, превращаемый реакцией с хлором под давлением в запаянных ампулах при освещении УФ-светом в октахлорбутан с выходом 91%. Последний дегидрохлорируют в гексахлорбутадиен⁸³.

В австрийском патенте⁸⁹ приводится описание способа получения гексахлорбутадиена из хлорпроизводных этана и этилена. Смесь газов из 3 об. частей трихлорэтана и 2 об. частей хлора быстро пропускали через фарфоровую трубку при 500°. В продуктах хлорирования оказалось 30% гексахлорбутадиена. Этот же процесс может быть проведен на контактах. В этом же патенте предлагается проводить хлорирование полихлоридов этана или этилена в реакторе, применяемом для синтеза хлористого водорода из элементов или в аппарате для хлорирования ацетиленов при высокой температуре. Продукты реакции содержат 20% гексахлорбутадиена, что соответствует 40%-ному выходу, считая на тетрахлорэтилен.

Описано получение гексахлорбутадиена из трихлорэтилена⁹⁰. Трихлорэтилен и хлор пропускали над активированным углем при 350—400°. В продуктах реакции было более 50% гексахлорбутадиена. В другом случае из трихлорэтилена сначала получили 1,1,1,2,3,4-гексахлорбутен-3, который затем пропускали через катализатор при 280—300°. Выход гексахлорбутадиена составил 85%. В качестве катализатора использовали активированный уголь, пропитанный хлористым барием. Рекомендуются также применять хлориды меди, железа, их смеси или эти соли, нанесенные на различные наполнители.

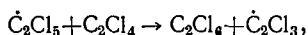
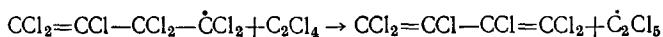
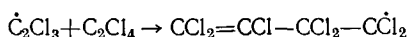
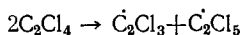
Гексахлорбутадиен образуется в небольшом количестве при получении трихлорэтилена дегидрохлорированием тетрахлорэтана при 520° в проточной системе⁹¹. Виммер⁹² показал, что 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутан и 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен, образующиеся при получении три- и тетрахлорэтилена в промышленности, также можно превратить в гексахлорбутадиен. Для этого соответствующую фракцию обрабатывают хлором при 70—80° в присутствии 0,1% хлорного железа. При этом 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутан превращается в 1,1,1,2,3,4,4,4-октахлорбутан, а 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен — в 1,1,2,2,3,3,4,4-октахлорбутан. Полученную смесь нагревают при 100—140° и получают гексахлорбутадиен с выходом 90%. Аналогичен процесс получения гексахлорбутадиена из гексахлорбутена⁹³.

Гоникберг и Жулин^{62, 63, 94, 95} получили гексахлорбутадиен из три- и тетрахлорэтилена. Главным продуктом превращения трихлорэтилена при 200—250° и давлении до 1300 атм является 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3, который затем может быть превращен в гексахлорбутадиен. Вначале происходит димеризация трихлорэтилена в 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен, который в результате дегидрохлорирования переходит в 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3. Последний, в результате поочередно проводимых реакций хлорирования и дегидрохлорирования превращается в гексахлорбутадиен. Хлорирование проводили по Родигу⁹⁶ при 200° и освещении 500-ваттной лампой накаливания. Последующая разгонка продуктов реакции приводила к выделению гептахлорбутена с выходом 32 вес.% и гексахлорэтана с выходом 12 вес.%. Интересно, что при этом был выделен также гексахлорбутадиен с выходом 35 вес.%. Образование значительного количества гексахлорбутадиена может быть связано как с дегидрохлорированием гептахлорбутена, так и с замесительным хлорированием исходного пентахлорбутадиена. При действии спиртовой щелочи по Родигу⁹⁶ на сравнительно широкую фракцию гептахлорбутена был выделен гексахлорбутадиен с выходом 75%.

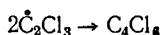
Исследование поведения тетрахлорэтилена при 350° и давлении до 1870 атм показало, что в этих условиях тетрахлорэтилен претерпевает термические превращения с образованием гексахлорбутадиена и гексахлорэтана⁶³. Количество первого уменьшается с увеличением давле-

ния в результате ускоряющего действия давления на термические превращения гексахлорбутадиена в смолистые продукты.

Авторы полагают, что образование гексахлорбутадиена представляет собой цепной процесс по схеме:



а также по схеме обрыва цепи:



Недостатками обоих методов получения гексахлорбутадиена являются применение высокого давления, а также — многостадийность производства, поскольку получение три- и тетрахлорэтилена из углеводородов представляет собой самостоятельный процесс.

Димеризацию трихлорэтилена можно проводить не только под давлением. Франк и Блэкхем⁹⁷ осуществили эту реакцию с азодинитрилом диизомазляной кислоты (лорофором). Ими был получен 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен-1 с выходом 61,5%. При применении порофора состав полученного димера трихлорэтилена не отличается от состава продукта, получаемого с применением перекиси бензоила⁹⁸. При кипячении трихлорэтилена в присутствии хлористого алюминия протекают реакции димеризации и дегидрохлорирования с образованием 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиена с выходом 12%⁹⁹.

Последующие реакции превращения этих обоих соединений в гексахлорбутадиен также могут быть осуществлены без давления¹⁰⁰. Однако описанные методы синтеза гексахлорбутадиена из трихлорэтилена отличаются многостадийностью.

Описано^{7, 101, 192} получение гексахлорбутадиена хлорированием 1,3-дихлорбутена-2 при 475° с 75%-ным выходом. Метод мог бы представлять практический интерес при большей доступности дихлорбутена, выделяемого в качестве побочного продукта при производстве хлоропрена. Специальный синтез дихлорбутена из ацетилена сделал бы метод громоздким.

Схема рассмотренных способов получения гексахлорбутадиена, исходя из ацетилена, представлена на рис. 2. Особенностью методов получения гексахлорбутадиена является низкий выход целевого вещества, когда исходят из метана или его хлорпроизводных, и многостадийность процесса, когда в качестве исходного углеводорода применяют ацетилен.

Б. Получение гексахлорбутадиена из углеводородов C₅. В большей части способов этой группы гексахлорбутадиен образуется как побочный продукт с выходом 10—25%, при получении гексахлорциклопентадиена из полихлорпентанов за счет деструкции углеродной цепи^{103—105}.

Более высокий выход — до 60% достигается при хлоринолизе октахлорпентадиена-1,3¹¹. Поскольку образование гексахлорциклопентадиена из пентана или полихлорпентанов происходит через октахлорпентадиен-1,3 и октахлорциклопентен¹⁰⁶, получение в этом процессе гексахлорбутадиена, по-видимому, связано с деструкцией промежуточно образуемого октахлорпентадиена-1,3. Это позволило¹⁰⁷ при хлорировании полихлорпентанов повысить выход октахлорпентадиена-1,3 до 30%. Последнее достигнуто путем рециркуляции октахлорциклопентена. Та-

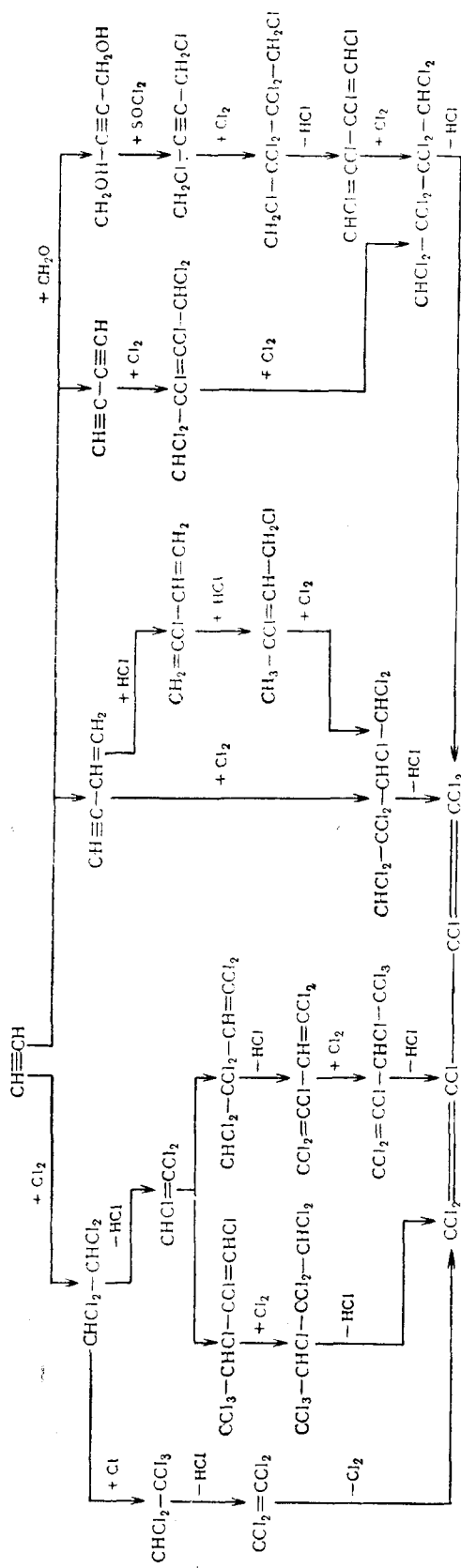


Рис. 2. Схема реакций получения гексахлорбутадиена из ацетилена

ким образом, суммарный выход гексахлорбутадиена из пентана или полихлорпентанов составляет 15—20%.

Рассмотренные способы получения гексахлорбутадиена имеют подчиненное значение, так как главным продуктом глубокого хлорирования углеводородов C_5 является гексахлорциклопентадиеи.

В. Получение гексахлорбутадиена из углеводородов C_4 . Эта группа способов представляет наибольший практический интерес, так как позволяет кратчайшим путем перейти от углеводорода к целевому веществу. В качестве исходных соединений могут быть использованы *n*-бутан, изомерные бутилены с прямой цепью, а также дивинил. Применение изобутана, равно как и изобутилена непригодно ввиду того, что эти соединения или их полихлориды в исследованных условиях не изомеризуются в соединения с прямой цепью и подвергаются деструкции.

Способы получения гексахлорбутадиена из углеводородов C_4 могут быть разделены на две группы¹⁰⁸. В одной из них предлагается двухступенчатый процесс с получением сначала полихлорбутанов, которые затем превращают в целевое вещество. Ко второй группе могут быть отнесены методы превращения углеводородов в гексахлорбутадиен в одну технологическую стадию.

Почти все опубликованные работы по хлорированию бутана были поставлены с целью получения монохлоридов, и поэтому образующиеся полихлорпроизводные получались в небольшом количестве, а по составу представляли собой в основном дихлориды с незна-

чительной примесью трихлорбутанов. Для хлорирования бутана или его полихлоридов с целью получения полихлорбутанов, содержащих значительное число атомов хлора в молекуле, применяли в основном освещение⁸ и химическое иницирование^{109–111}.

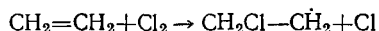
Мак Би и Хаттон⁸ в статье о получении гексахлорбутадиена сообщают, что в качестве исходных веществ ими были использованы полихлорбутаны, которые получены хлорированием бутана при освещении при 80–90°. Бутан при этом полностью превращается в смесь хлорпроизводных, представляющих собой в среднем гексахлорбутаны. Смесь полихлорбутанов примерно такого же состава была получена другим путем. В другой работе¹⁰⁹ в качестве исходных веществ использовали смесь трихлорбутанов, получаемых в небольшом количестве при реакции термического хлорирования бутана, и подвергли эту смесь темновому жидкофазному хлорированию, используя в качестве инициатора порофор.

Детальное исследование процесса хлорирования бутана выполнено Коганом и Игнатовой^{110, 111}. Эти авторы проводили реакцию в четыреххлористом углероде, гексахлорбутадиене и в среде продуктов хлорирования. В качестве инициатора также был использован порофор. Изучено влияние условий реакции на степень связывания бутана и хлора и на глубину хлорирования бутана.

Наряду с химическими необратимыми реакциями, существенное значение имеют физические равновесные процессы (растворение газов), от которых зависит массопередача. Поэтому результаты работы следует рассматривать с точки зрения их влияния на все процессы. В самом деле, повышение температуры должно увеличить скорость растворения газов, их диффузию в жидкости, а также скорость реакций хлорирования. Одновременно с этим ухудшается растворимость бутана и хлора в жидкости. При увеличении молярного отношения хлора к бутану создаются благоприятные условия для перехода бутана в раствор вследствие уменьшения его парциального давления в газовой смеси. В растворе создаются различные условия для хлорирования бутана и полихлорбутанов. Это связано с малой концентрацией бутана в реакционной жидкости по сравнению с содержанием там полихлорбутанов. Разница в концентрациях, по-видимому, не компенсируется наличием в молекуле бутана более реакционно-способных атомов водорода метиленовых групп, которые в молекулах полихлорбутанов содержатся в меньшем количестве или вовсе отсутствуют.

Образование двух молекул из двух радикалов термодинамически открывает возможность осуществления обратной реакции — получения двух радикалов из двух валентно-насыщенных молекул¹¹².

Энергия активации реакции

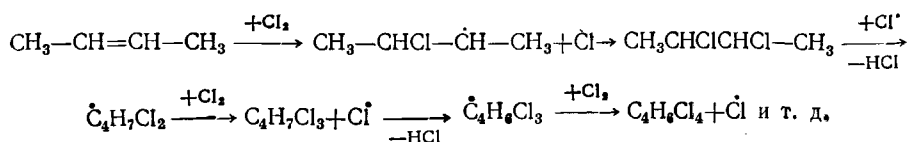


равна 41 ккал, т. е. значительно меньше 57 ккал — энергии активации распада молекул хлора на атомы. Переход к бутилену и дивинилу приводит к уменьшению энергии активации реакции образования соответствующего радикала. Это открывает возможность использования такого метода иницирования реакции бутана с хлором не только для образования монохлорбутана¹¹³, но и для получения продуктов более глубокого хлорирования. Изложенные соображения легли в основу работ^{111, 114} по замене известных инициаторов на бутилен и дивинил в процессе глубокого хлорирования бутана. Показано, что 15–20%-ная добавка бутилена к бутану в условиях опытов, указанных ранее¹¹⁰, приводит к образованию тетрахлорбутанов. Если вместо бутилена взять дивинил, то продуктом реакции становятся пентахлорбутаны. При хлорировании бутилена или дивинила, наряду с реакцией присоединения хлора по

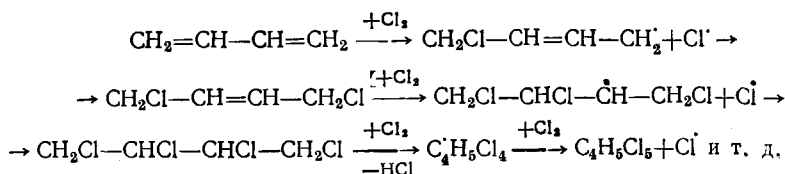
двойным связям, также протекают процессы заместительного хлорирования¹¹⁵.

Получение полихлорбутанов в этих реакциях можно представить следующими схемами:

Из бутилена



Из дивинила



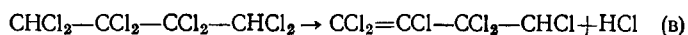
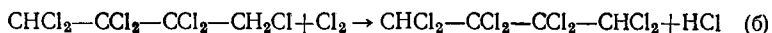
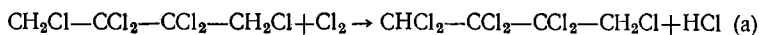
Замена порофора, перекиси бензоила или других подобного типа инициаторов на указанные неопределенные соединения позволяет исключить применение дорогостоящих и взрывоопасных веществ и упростить синтез полихлорбутанов.

При хлорировании бутана вначале происходит замещение атомов водорода у вторичных углеродных атомов, вследствие меньшей в этом случае затраты энергии для образования свободного радикала. В дальнейшем наблюдается тенденция к симметризации молекулы. Поэтому, если конечным продуктом реакции являются гексахлорбутаны, то основным изомером среди них будет 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутан.

Хлорирование полихлорбутанов до гексахлорбутадиена, протекающее в газовой фазе в поллой зоне^{8, 35, 116, 117} и в присутствии катализаторов^{34, 109, 118}, рассмотрено ранее⁹, поэтому здесь укажем только на работы, опубликованные позднее 1959 г.

Исследование¹⁰⁹, посвященное получению гексахлорбутадиена из трихлорбутанов на диатомите, было подтверждено Некрасовой и Шуйкиным¹¹⁹. Эти авторы использовали в качестве катализатора специально отработанный крымский ракушечник, а также смесь окисей хрома, алюминия и магния и получили гексахлорбутадием с выходами соответственно 57 и 37%. При разбавлении хлора равным количеством азота, выход гексахлорбутадиена был увеличен до 66—68%, однако не достиг 76%, как в работе¹⁰⁹.

Коган и Бурмакин³⁵ выполнили термодинамический расчет и провели сравнительное исследование реакции хлорирования полихлорбутанов в поллой зоне и на диатомите. При этом авторы исходили из следующей схемы реакции:



На рис. 3 представлены результаты термодинамического расчета этой системы реакций.

Все реакции в широком температурном диапазоне необратимы; реакция (г) лимитирует процесс в целом. Константа равновесия реакции

(в) уменьшается значительно быстрее с понижением температуры, чем константа равновесия реакции (г).

Одним из интересных вопросов, которые возникают при изучении процесса получения гексахлорбутадиена, является влияние степени предварительного хлорирования бутана на поведение полихлорбутанов при их высокотемпературном взаимодействии с хлором (рис. 4). Влияние на процесс других условий представлено на рис. 5, 6 и 7. Взаимодействие полихлорбутанов с хлором протекает по трем направлениям: с образованием гексахлорбутадиена, продуктов деструкции и смол. Наличие продуктов деструкции, по-видимому, связано с крекингом высших полихлорбутанов. Низшие полихлорбутаны в основном подвергаются дальнейшему хлорированию, а гексахлорбутадиен стабилен в условиях реакции в поллой зоне. Большая степень хлорирования полихлорбутанов, содержащих одинаковое количество связанного хлора при проведении процесса на диатомите по сравнению с реакцией в поллой зоне, свидетельствует об ускорении процесса в первом случае, т. е. показывает катализирующую роль диатомита. Это же видно по понижению температуры реакции на диатомите по сравнению с реакцией в поллой зоне. Наличие диатомита (или другого пористого материала) в реакционной зоне имеет ряд технологических преимуществ. Заполнение

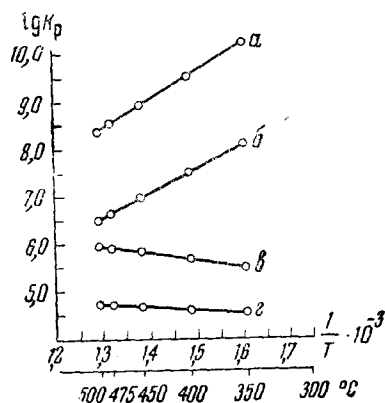


Рис. 3. Зависимость константы равновесия от температуры реакций процесса хлорирования гексахлорбутана до гексахлорбутадиена

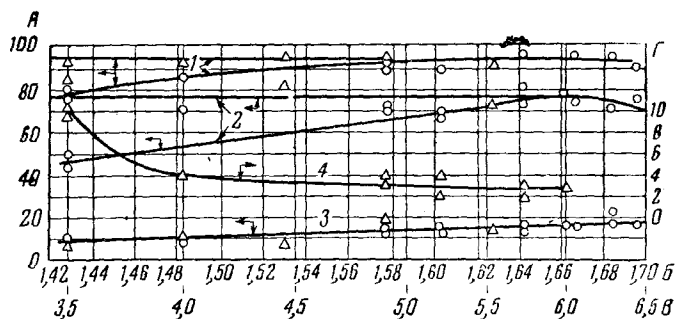


Рис. 4. Влияние глубины хлорирования бутана на взаимодействие полихлорбутанов с хлором. В поллой зоне: избыток хлора 40—50%, $t_1=350^\circ$, $l_1=120$ мм, $t_2=475^\circ$; $l_2=750$ мм, скорость подачи ПХБ 0,35—0,40 г·молей/час. На диатомите: избыток хлора 40—50%; $t_1=350^\circ$, $l_1=120$ мм, $t_2=425^\circ$, $l_2=750$ мм, скорость подачи ПХБ 0,33—0,35 г·молей/час; А — выход, %; Б — уд. вес ПХБ, В — число атомов хлора в молекуле ПХБ; Г — количество неперегоняемого остатка, вес.%; 1 — степень превращения ПХБ; 2 — выход C_4Cl_6 ; 3 — выход продуктов деструкции; 4 — количество неперегоняемого остатка. Круги в поллой зоне, треугольники на диатомите

реактора благоприятствует перемешиванию и сохранению хлора в порах контакта, а это позволяет уменьшить количество подаваемого хлора.

Получение гексахлорбутадиена из углеводородов C_4 в одну технологическую ступень может быть осуществлено в поллой зоне¹²⁰, на ката-

лизаторе^{92, 120}, в том числе в «кипящем» слое^{105, 121, 122}, а также в реакторе — форсунке¹⁰⁴.

Одноступенчатые методы получения гексахлорбутадиена связаны с применением хлора в большом избытке. Поэтому возникает проблема

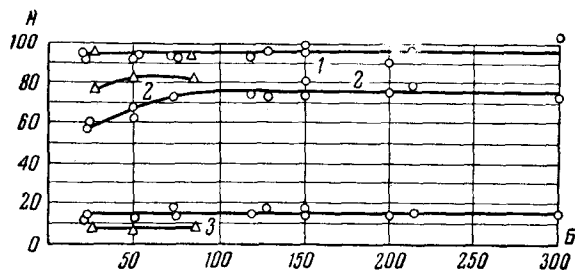


Рис. 5. Влияние избытка хлора на газофазное хлорирование полихлорбутанов. В полый зоне: ПХБ $d_{20}^{20} = 1,6423$, $n_D^{20} = 1,5290$, скорость подачи 1,6—1,7 г/мин., $t_1 = 350^\circ$, $l_1 = 120$ мм; $t_2 = 475^\circ$, $l_2 = 750$ мм. На диатомите: ПХБ $d_{20}^{20} = 1,4344$, $n_D^{20} = 1,5010$, скорость подачи 0,5 г/мин., $t_1 = 350^\circ$, $l_1 = 120$ мм, $t_2 = 450^\circ$, $l_2 = 750$ мм; А — выход, %, В — избыток хлора, %; 1 — степень превращения ПХБ; 2 — выход C_4Cl_6 ; 3 — выход продуктов деструкции; * обозначения точек как на рис. 4.

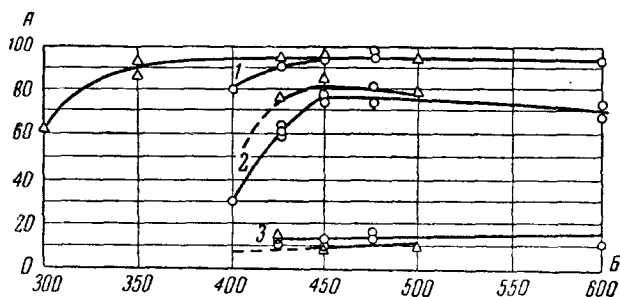


Рис. 6. Влияние температуры на хлорирование полихлорбутанов. В полый зоне: $d_{20}^{20} = 1,6423$, $n_D^{20} = 1,5290$, избыток хлора 150%, $t = 350^\circ$, $l_1 = 120$ мм, $l_2 = 750$ мм, скорость подачи ПХБ 1,6—1,7 г/мин. На диатомите: избыток хлора 45—55%, $t_1 = 350^\circ$, $l_1 = 120$ мм, $l_2 = 750$ мм, скорость подачи ПХБ ($d_{20}^{20} = 1,4344$; $n_D^{20} = 1,5010$) 0,5 г/мин.; А — выход, %, В — температура, $^\circ C$; 1 — степень превращения ПХБ, 2 — выход гексахлорбутадиена, 3 — выход продуктов деструкции. Обозначения точек как на рис. 4.

извлечения хлора из отходящих газов и его возвращение в процесс. Эта задача может быть успешно решена при помощи гексахлорбутадиена (см. далее).

6. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА

При получении гексахлорбутадиена в технических масштабах возникает ряд вопросов. Рассмотрим из них только три: подбор материала для изготовления реактора высокотемпературного хлорирования, метод разделения продуктов реакции и очистку гексахлорбутадиена.

При хлорировании в промышленных условиях материалов для изготовления реактора, не считая неконструкционного фарфора¹²⁰, а также мало удобного графита¹²⁰, который к тому же будет, по-видимому,

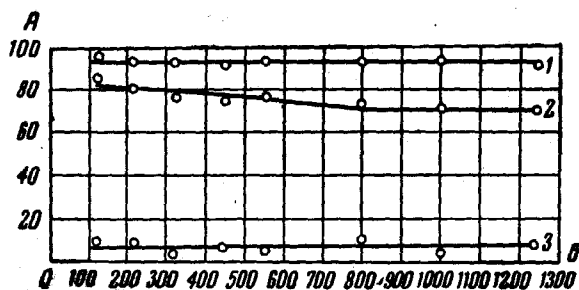


Рис. 7. Влияние удельной нагрузки полихлорбутанов на степень их общего превращения ΣA и на выход гексахлорбутадиена и продуктов деструкции на диатомите. ПХБ $d_{20}^{20} = 1,4344$, $n_D^{20} = 1,5010$, $t_1 = 350^\circ$, избыток хлора 45–55%, $l_1 = 120$ мм, $t_2 = 450^\circ$, $l_2 = 750$ мм; А — выход, %; В — нагрузка ПХБ, кг/м²·час; 1 — степень превращения ПХБ, 2 — выход C_4Cl_6 ; 3 — выход продуктов деструкции

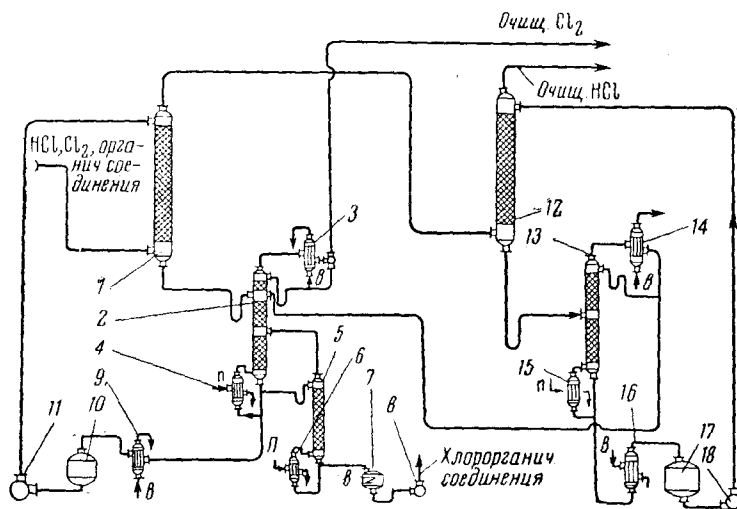


Рис. 8. Принципиальная схема очистки хлористого водорода при помощи четыреххлористого углерода и гексахлорбутадиена. 1 — абсорбер Cl_2 и органические соединения, 2 — десорбер Cl_2 , 3 — дефлегматор, 4 — кипятильник, 5 — колонна выделения органических соединений, 6 — кипятильник, 7 — сборник органических соединений, 8 — насос органических соединений, 9 — холодильник CCl_4 , 10 — сборник CCl_4 , 11 — насос CCl_4 , 12 — абсорбер CCl_4 , 13 — колонна выделения CCl_4 , 14 — дефлегматор, 15 — кипятильник, 16 — холодильник C_4Cl_6 , 17 — сборник C_4Cl_6 , 18 — насос C_4Cl_6 , в — вода, п — пар

взаимодействовать с хлором, может служить только никель. Углеродистая сталь, ряд сплавов железа, в том числе ЭЖ-17, ЭЯТ, чугун, а также многие металлы: алюминий, медь, свинец, магний, серебро, золото и платина непригодны вследствие их коррозии^{123, 124}. Кроме того, хлориды некоторых металлов, например железа, способствуют полиме-

ризации промежуточных неопределенных соединений, вызывая смолообразование. Скорость коррозии никеля хлором при 500° составляет $0,5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$. Повышение температуры только на 40° приводит к увеличению скорости коррозии до $2,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$. Поэтому рекомендуется максимальная температура $\sim 500^{\circ}$ ^{123, 124}. Важно отметить, что фактическая температура при длительной работе реактора должна быть, по-видимому, ниже вследствие постепенного испарения защитной пленки хлористого никеля и образования новой пленки, т. е. коррозии никеля. Большой избыток хлора содействует испарению хлористого никеля.

При хорошо проведенном хлорировании жидкие продукты реакции значительно отличаются по температурам кипения и поэтому могут быть просто разделены. При неполном хлорировании исходных соединений в продуктах реакции, наряду с хлоруглеродами, содержатся высокохлорированные полихлорбутаны, полихлорбутены и полихлорбутадиены. Эти примеси очень трудно отделить вследствие близости температур кипения указанных полихлоридов и гексахлорбутадиена. Наличие примесей в техническом гексахлорбутадиене приводит к нестабильности последнего при хранении и в ряде областей его применения. В частности, наблюдается ухудшение физических (в особенности электрических) свойств жидкости, выделение хлористого водорода и пр. В связи с этим, были предложены химические методы очистки гексахлорбутадиена. Один из способов⁵⁰ основан на его инертности к водным растворам сульфгидратов щелочных металлов и на способности атомов хлора в молекулах полихлорбутанов замещаться на сульфгидрильную группу. По другому способу¹²⁵ загрязненный гексахлорбутадиен предложено обрабатывать нещелочными веществами, связывающими хлористый водород: углеводами, например сахарозой, а также древесными опилками, бумагой, хлопком.

Иногда в продуктах реакции находится заметное количество гексахлорэтана (т. пл 187°). Для исключения отложения его кристаллов на стенках конденсаторов предложено⁹² впрыскивать воду, препятствующую прилипанию частиц гексахлорэтана к стенкам или в исходную смесь добавлять какое-либо вещество с температурой кипения, близкой к температуре кипения гексахлорэтана.

7. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Выбор областей применения гексахлорбутадиена основан на его сравнительной химической стабильности, в частности на его невоспламеняемости, и на своеобразном сочетании физических свойств. В соответствии с этим рекомендуется использовать гексахлорбутадиен в качестве компонента гидравлической^{126–131}, электроизоляционной^{11, 33, 118, 126, 127, 131} жидкости и смазочной¹²⁶ как растворитель¹¹⁸ и в меньшей мере — как химический реагент, а также для борьбы с вредными организмами.

Одной из наиболее интересных областей применения гексахлорбутадиена является его использование в качестве среды для диспергирования при определении ИКС различных веществ^{132, 133}. Используемое для этих целей парафиновое масло имеет сильные полосы поглощения в области $3,4$; $6,85$ и $7,26 \text{ м}$ и менее значительные полосы поглощения в области $2,4$; $3,8$ и $13,8 \text{ м}$, что существенно ограничивает сферу его применения.

Применение гексахлорбутадиена практически возможно во всем диапазоне ИКС, кроме участков с частотами 1640 — 1510 , 1200 — 1140 и 1010 — 760 см^{-1} , в которых степень поглощения превышает 25% ¹³⁴. Гексахлорбутадиен в настоящее время широко применяется^{135–142} для спектроскопии.

Одной из важных проблем технологии хлорорганического синтеза является очистка хлористого водорода, выделяемого при хлорировании, от невступившего в реакцию хлора и летучих органических соединений. До недавнего времени этот вопрос решался путем абсорбции хлористого водорода соляной кислотой с последующей десорбцией. Этот способ имеет много недостатков. В 1958 г. взят патент^{143, 144}, по которому проблема выделения чистого хлористого водорода решена с применением гексахлорбутадиена. Метод основан на двухступенчатой промывке газов, выделяемых в процессе хлорирования: сначала четыреххлористым углеродом и затем — гексахлорбутадиеном (рис. 8). В первой ступени происходит растворение хлора и органических соединений. Отработанный абсорбент подвергается ректификации, при которой выделяется хлор и органические соединения, возвращаемые в основной процесс. Во второй ступени происходит растворение летучего поглотителя, увлеченного хлористым водородом из первой ступени. Абсорбция в обоих колоннах протекает при 35°.

После еще одной промывки газа гексахлорбутадиеном под давлением при —15° хлористый водород почти свободен от четыреххлористого углерода и содержит менее 0,01 вес.% гексахлорбутадиена и менее 0,001% хлора. Стоимость первоначальных затрат по этому методу в два раза меньше затрат, чем при способе с применением соляной кислоты¹⁴⁵. Недавно появилось сообщение¹⁴⁶, что в США работает завод по описанной выше схеме.

Известно применение гексахлорбутадиена как растворителя для химических реакций. Наиболее интересно его использование в качестве среды для хлорирования. В самом деле, трудно указать на другое соединение, которое бы оставалось столь инертным по отношению к хлору до 215°. В патенте¹⁴⁷ рекомендуют хлорировать парафин и каучук в среде гексахлорбутадиена.

Недавно опубликована работа⁴⁸ о селективном хлорировании окислов металлов в кипящем гексахлорбутадиене, позволяющая таким путем проводить разделение близких по свойствам металлов. При этом количественно образуется хлорид металла, который растворим в кипящем хлоруглероде и выделяется из раствора после охлаждения жидкости до комнатной температуры. Таким путем можно получать MoCl_4 , NbCl_5 и FeCl_3 из соответствующих окислов. Другие окиси, в частности MoO_3 , Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , в этих условиях не реагируют или почти не реагируют.

Гексахлорбутадиен рекомендуется как растворитель для получения димера гексахлорциклопентандиена^{148, 149}, а также при изучении механизма¹⁵⁰ и кинетики¹⁵¹ реакций.

Имеется сообщение о применении гексахлорбутадиена в качестве присадки к смазочным маслам, работающим при высоких давлениях¹⁵². Указывается¹⁵³ на возможность добавки гексахлорбутадиена к моторному топливу с тетраэтилсвинцом, имеющим такую же, как гексахлорбутадиен, упругость пара. Присадка гексахлорбутадиена, по-видимому, предназначена для выноса свинца из двигателя в виде хлористого свинца. Проведены исследования¹⁵⁴ по вулканизации каучука RGS при помощи гексахлорбутадиена, которые показали, что это соединение неактивно или слабо активно ведет себя в этой реакции.

Весьма важно применение гексахлорбутадиена в качестве биологически активного вещества. Высказано предположение^{155–157}, что для пестицидов с высокой эффективностью действия в ряде случаев физические и химические свойства вещества, обуславливающие продолжительность его пребывания в зоне обитания биологического объекта, имеют большее значение, чем степень токсичности данного соединения. Такие случаи возможны при обитании живых организмов в сравнительно активных средах по отношению к вводимым туда химическим

соединениям (вода и почва). Поэтому при подборе пестицидов для борьбы с живыми организмами, обитающими в названных средах, следует стремиться к нахождению стабильных во времени соединений. Исходя из этого, гексахлорбутадиен испытан для борьбы с низшими водными растениями и некоторыми почвенными вредителями.

Предложен способ подавления размножения водорослей в пресноводной среде при помощи гексахлорбутадиена^{69, 158}.

Указано, что внесение гексахлорбутадиена в почву виноградников в малых дозах позволяет успешно бороться с наиболее опасным вредителем винограда — филлоксерой^{75, 159}. Эта работа послужила причиной широкого изучения предложенного для этой цели фумиганта^{76, 160–171}. Особенностями гексахлорбутадиена по сравнению с известными филлоксерицидами (сероуглеродом, дихлорэтаном и другими полихлоридами этана и пропана) являются: проявление действия только спустя 3–4 месяца после внесения в почву, проникновение на всю глубину распространения корневой системы, длительность действия (не менее 3–4 лет) и меньшие дозы применения. Количество, вносимого в почву гексахлорбутадиена в зависимости от местных условий колеблется в пределах 15–25 г/м². При этой дозе наблюдается практически полная гибель филлоксеры, неизменяемость биохимических показателей плодов (сахаристость, кислотность) и, в ряде случаев, стимулирование развития растения. Применение вещества в больших дозах оказывает отрицательное действие на растение. Разрабатывается методика использования этого соединения в отдельных почвенно-климатических зонах виноградарства. Таким образом, высказанные выше соображения о подборе пестицидов позволяли применить гексахлорбутадиен — вещество, по токсичности не выделяющееся среди других хлорпроизводных, в качестве высокоэффективного средства борьбы с некоторыми организмами в средах, в которых другие соединения оказались значительно менее эффективными.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Besson, C. r., **116**, 102 (1893).
2. F. Kraft, Ber., **10**, 801 (1877).
3. K. Hartmann, Ber., **24**, 1011 (1891).
4. E. T. McBee, H. B. Hass, E. Pierson, Ind. Eng. Chem., **33**, 181 (1941).
5. O. Fruhwirth, Ber., **74**, 1700 (1941).
6. А. Н. Акопян, Г. Т. Есаян, В. Мартиросян, Ж. прикл. химии, **21**, 146 (1948).
7. J. Jelinek, M. Hudlicky, Chem. Listy, **50**, 1853 (1956).
8. E. T. McBee, R. E. Hatton, Ind. Eng. Chem., **41**, 809 (1949).
9. Л. М. Коган, Усп. химии, **28**, 133 (1959).
10. E. Rutner, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **82**, 298 (1960).
11. A. Berger, M. Joerges, Angew. Chem., **62**, 188 (1950).
12. A. Roedig, R. Kloss, Ann., **612**, 1 (1958).
13. E. Musset, A. Nikuradse, R. Uldrich, Ztschr. angew. Phys., **8**, 8 (1956).
14. S. Strigel, Там же, **3**, 156 (1951).
15. M. Mugdan, I. Wimmer, Герм. пат. 704179 (1941); С. А., **36**, 1116 (1942).
16. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, Л., 1945.
17. A. H. Ellison, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., **63**, 1121 (1959).
18. H. W. Fox, W. A. Zisman, J. Colloid Sci., **5**, 514 (1950).
19. H. W. Fox, W. A. Zisman, Rev. Sci. Instruments, **19**, 274 (1948).
20. F. Schulman, W. A. Zisman, J. Colloid Sci., **7**, 465 (1952).
21. E. G. Shafrin, W. A. Zisman, Там же, **7**, 166 (1952).
22. N. W. Fox, E. F. Hare, W. A. Zisman, Там же, **8**, 194 (1953).
23. G. J. Szasz, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., **49**, 358 (1953).
24. K. W. F. Kohlrausch, H. Wittek, Ber., **75**, 227 (1942).
25. М. И. Батуев, ЖОХ, **28**, 2903 (1958).
26. М. И. Батуев, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1393.
27. G. N. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).
28. Л. М. Коган, Н. П. Игнатова, Авт. свид. СССР 126485 (1960); Бюл. изобр., **1960**, № 5.
29. Л. М. Коган, Н. С. Кольцов, Н. Д. Литвинов, ЖФХ, **37**, 1914 (1963).

30. A. Roedig, A. Kling, *Ann.*, **580**, 20 (1953).
31. A. T. Morse, L. C. Leitch, *J. Org. Chem.*, **23**, 990 (1958).
32. Pichat, Chatelain, *Commisariat a l'energie atomique. Rapport № 1265* (1959).
33. E. D. Will, *Am. пат.* 3007790 (1961); *C. A.* **57**, 7111 (1962).
34. J. A. Krinitsky, H. W. Carhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 816 (1949).
35. Л. М. Коган, Н. М. Бурмакин, *Ж. прикл. химии*, **35**, 1609 (1962).
36. A. Roedig, *Ann.*, **574**, 122 (1951).
37. W. T. Miller, R. L. Ehgenfeld, J. M. Phelan, M. Prober, S. K. Reed, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 401 (1947).
38. W. T. Miller, *Natl. Nuclear Energy Ser. Div. VII, I, Prepar., Propertier and Technol. of Fluorine and Org. Fluorine Compds 1951*, 567; *C. A.*, **46**, 7988 (1952).
39. C. J. Cochenour, G. D. Kyker, *Am. пат.* 2436357 (1948); *C. A.*, **42**, 546 (1948).
40. C. J. Cochenour, *Am. пат.* 2554857 (1951); *C. A.*, **45**, 9555 (1951).
41. A. L. Henne, T. P. Waalkes, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1639 (1945).
42. *Англ. пат.* 665253 (1952); *C. A.*, **46**, 11224 (1952).
43. J. Muranski, R. G. Burnit, *Англ. пат.* 738289 (1955); *C. A.*, **50**, 13088 (1956).
44. R. G. Burnett, *Англ. пат.* 695811 (1953); *C. A.*, **48**, 10048 (1954).
45. E. T. McBee, R. M. Robb, W. B. Ligett, *Am. пат.* 2493007 (1950); *C. A.*, **44**, 5375 (1950).
46. Ю. Г. Мамедалиев, М. М. Гусейнов, Д. Д. Кучиева, С. М. Мамедов, *ДАН АзербССР*, **17**, 109 (1961).
47. M. V. Sullivan, I. K. Wolf, N. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1607 (1947).
48. T. E. Austin, S. J. Tyres, *J. inorg. nucl. chem.*, **14**, 141 (1960).
49. A. Roedig, P. Bernemann, *Ann.*, **600**, 1 (1956).
50. J. S. Sconce, *Am. пат.* 2418109 (1947); *C. A.*, **41**, 4507 (1947).
51. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, *ДАН*, **124**, 1065 (1959).
52. Л. М. Фукельман, Сборник трудов Молдавской станции Всесоюзного Института защиты растений (1959—1960 гг.), Кишнев, 1960, вып. 4, стр. 157.
53. W. T. Dye, *Am. пат.* 2703813 (1955); *C. A.*, **50**, 1892 (1956).
54. R. C. Woodworth, S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2542 (1957).
55. Ю. Г. Мамедалиев, М. М. Гусейнов, Э. М. Грейвус, *ДАН*, **134**, 1153 (1960).
56. G. A. Norton, *Chem. Rev.*, **31**, 379 (1942).
57. R. Criegle, W. H. Hörauf, W. Schellenberg, *Ber.*, **86**, 126 (1953).
58. G. J. Berchet, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2004 (1933).
59. Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко, А. Б. Белявский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 453.
60. М. Ф. Шостаковский, О. Е. Костромина, *ЖОХ*, **30**, 781 (1960).
61. М. Гудлицкий, *Химия органических соединений фтора*. Госхимиздат. М., 1961.
62. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 2. Секция орг. химии и технол., Изд. АН СССР. М., 1960 г. стр. 165.
63. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 617.
64. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Haas, C. Lewis, *J. Polymer Sci.*, **5**, 719 (1950).
65. W. Wolf, *Пат ФРГ* 821990 (1951); *C. A.*, **48**, 1669 (1954).
66. A. Henglein, *Angew. Chemie*, **72**, 603 (1960).
67. W. Miller, W. H. Stafford, W. H. Taylor, D. Leaver, A. H. McQuilan, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4485.
68. К. Кольрауш, *Спектры комбинационного рассеяния*, М., ИЛ, 1952.
69. Л. М. Коган, С. И. Вольфович, Н. С. Строганов, Л. В. Следнева, *Авт. свид. СССР*, 151156 (1962); *Бюл. изобр.*, **1962**, № 20.
70. T. M. Patrick, *Am. пат.* 2713535 (1955); *C. A.*, **49**, 13584 (1955).
71. A. W. A. Brown, B. J. Wenner, F. E. Park, *Canad. J. Research*, **260**, 188 (1948).
72. A. W. A. Brown, D. B. W. Robinson, H. Hurtig, B. J. Wenner, *Там же*, **26D**, 177 (1948).
73. A. W. A. Brown, *J. Econ. Entomol.*, **42**, 399 (1949).
74. Z. H. Levinson, *Riv. Parassitol.*, **17**, 51 (1956).
75. Л. М. Коган, Я. И. Принц, *ДАН*, **133**, 246 (1960).
76. Т. И. Рогова, *Защита растений от вредителей и болезней*, **1962**, № 6, 47.
77. R. W. Hiatt, J. J. Naughton, D. C. Matthews, *Biol. Bull.*, **104**, 28 (1953).
78. *Chem. Zeitung*, **20**, 678 (1960).
79. *Angew. Chemie*, **74**, 17 (1962).
80. S. Tolloczko, K. Kling, *Abhande Krakauer Akad. Wissenschaft*, **A52**, 295 (1912); *J. Soc. Chem. Ind.*, **32**, 742 (1913); *C.*, **2**, 98 (1913).
81. Akira Fujino, *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.*, **81**, 1176 (1960).
82. O. Fruhwirth, *Герм. пат.* 734722 (1943); *C. A.*, **38**, 1252 (1944).
83. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Л. И. Шмонина, *ДАН*, **118**, 114 (1958).
84. D. Decker, H. Holz, *Пат. ФРГ* 847147 (1952); *C. A.*, **47**, 5421 (1953).
85. A. Roedig, *Ann.*, **569**, 161 (1950).
86. R. Keller, E. Keyssner, *Пат. ФРГ* 1000797 (1957); *C. A.*, **54**, 1294 (1960).

87. М. Ф. Шостаковский, Л. И. Шмоница, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 109.
88. A. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1009 (1946).
89. Австрийский пат. 163169 (1949); С. А., **46**, 9575 (1952).
90. Пат. ФРГ 847002 (1952); С. А., **47**, 5421 (1953).
91. D. H. Eisenlohr, Англ. пат. 801680 (1958); С. А., **53**, 6077 (1959).
92. I. Wimmer, Ам. пат. 2308903 (1943); С. А., **37**, 3772 (1943).
93. M. Mugdan, J. Wimmer, Ам. пат. 2252858 (1941).
94. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Авт. свид. СССР 106909 (1957); Бюл. изобр. 1957, № 6, 21.
95. М. Г. Гиникберг, В. М. Жулин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 916.
96. A. Roedig, Ann., **574**, 122 (1951).
97. C. E. Frank, A. U. Blackham, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3283 (1950).
98. O. Simamura, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 152 (1954).
99. F. Kauffler, Ann., **433**, 48 (1923).
100. R. Decker, H. Holz, Пат. ФРГ 847002 (1952); С. А., **47**, 5421 (1953).
101. M. Hudlicky, Чехослов. пат. 83759 (1955); С. А., **50**, 5720 (1956).
102. J. Jelinek, M. Hudlicky, Collection Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 651 (1957); С. А., **51**, 17722 (1957).
103. E. T. McBee, C. P. Baranaukas, Ind. Eng. Chem., **41**, 806 (1949).
104. J. T. Patton, D. E. Trucker, Ам. пат. 2960543 (1960); С. А., **55**, 7285 (1961).
105. T. Kraft, R. Thermet, L. Parvi, Chem. et Ind., **83**, 557 (1960). Перевод см. Новости промышленности органического синтеза, 1960, № 5, 47.
106. Л. М. Коган, Н. М. Бурмакин, Н. В. Черняк, ЖОХ, **28**, 27 (1958).
107. Л. М. Коган, Н. М. Бурмакин, Н. П. Игнатова, Н. В. Черняк, ЖПХ, **31**, 507 (1958).
108. Л. М. Коган, Вестник технической и экономической информации Госкомитета химической и нефтяной промышленности, 1963, № 9, 16.
109. Л. М. Коган, Н. М. Бурмакин, Н. В. Черняк, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол. 1958, № 5, 126.
110. Л. М. Коган, Н. П. Игнатова, ЖПХ, **35**, 593 (1962).
111. Л. М. Коган, Н. П. Игнатова, ЖОХ, **33**, 883 (1963).
112. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
113. R. M. Deanesly, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2501 (1934).
114. Л. М. Коган, Н. П. Игнатова, Авт. свид. СССР, 149417 (1962); Бюл. изобр., 1962, № 16.
115. Л. М. Коган, Н. П. Игнатова, Авт. свид. СССР 149416 (1962); Бюл. изобр., 1962, № 16.
116. E. T. McBee, L. W. Devaney, Ам. пат. 2454820 (1948); С. А., **43**, 2218 (1949).
117. E. T. McBee, L. W. Devaney, Ind. Eng. Chem., **41**, 803 (1949).
118. Белг. пат. 427623 (1938); Франц. пат. 836719 (1939); С., 1939, 1, 3256 С., 1939, I, 3256; С. А., **33**, 5548 (1939).
119. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 496.
120. O. Fruhwirth, Герм. пат. 736884 (1943), С. А., **38**, 2974 (1944).
121. Ю. Г. Мамедалиев, М. М. Гусейнов, С. М. Мамедов, ДАН, **130**, 379 (1960).
122. М. М. Гусейнов, ДАН Азерб. ССР, **16**, 1063 (1960).
123. M. H. Brown, W. B. DeLong, J. R. Auld, Ind. Eng. Chem., **39**, 839 (1947).
124. X. A. Цейтлин, ЖПХ, **28**, 490 (1955).
125. W. Linde, H. Müller, H. Prinz, F. Zwack, Пат. ФРГ 763942 (1952); С. А., **49**, 3532 (1955).
126. Англ. пат. 711380 (1954); С. А., **49**, 1243 (1955).
127. J. S. Sconce, A. N. Johnson, Y. T. Pucker, Ам. пат. 2502392 (1950); С. А., **44**, 6552 (1950).
128. G. H. Denison, N. W. Furby, R. O. Bolt, Ам. пат. 2528347 (1950); С. А., **45**, 288 (1951).
129. F. J. Watson, R. C. Morris, Ам. пат. 2509620 (1950); С. А., **45**, 792 (1951).
130. Голландский пат. 71899 (1953); С. А., **47**, 9527 (1953).
131. G. H. Denison, N. W. Furby, R. O. Bolt, Ам. пат. 2528348 (1950); С. А., **45**, 289 (1951).
132. J. S. Ard, Anat. Chem., **23**, 680 (1951).
133. J. S. Ard, Там же, **25**, 1743 (1953).
134. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., ИЛ, 1961.
135. B. M. Gatehouse, S. E. Levingstone, R. E. Nyholm, J. Chem. Soc., 1957, 4222.
136. R. H. Hughes, J. Martin, N. D. Coggeshall, J. Chem. Phys., **24**, 489 (1956).
137. T. C. Waddington, J. Chem. Soc., 1958, 4341.
138. J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 319 (1959).
139. R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., 1960, 4965.
140. R. D. W. Kemmit, R. H. Nuttall, D. W. Sharp, Там же, 1960, 46.
141. R. McKee, W. Kutzelnigg, Spectrochim. Acta, **16**, 1216 (1960).
142. J. P. Mathien, H. Poulet, Там же, **16**, 696 (1960).

143. T. Hooker, E. J. Geerring, A. H. Maude, Ам. пат. 2841243 (1958); С. А., 53, 12603 (1959).
144. Chem. Eng. News, 36, 37, 66 (1958).
145. Chem. Eng., 65, 20, 60 (1958).
146. Chem. Eng., 67, 9, 108 (1960).
147. H. Müller, E. Müller, A. Müller, Австрийск. пат. 182707 (1955); С. А., 49, 12022 (1955).
148. E. McBee, C. Roberts, J. Idol, R. Earle, J. Am. Chem. Soc., 78, 1511 (1956).
149. A. N. Johnson, Ам. пат. 2996553 (1961); С. А., 56, 1363 (1962).
150. S. Levin, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 80, 2401 (1958).
151. M. Gazith, Микрофильм Колумбийского университета № 21787, Диссертация; С. А., 51, 17363 (1957).
152. Chem. Zeitung, 20, 678 (1960).
153. A. R. Jones, Ам. пат. 2501678 (1950); С. А., 44, 6617 (1950).
154. B. M. Sturgis, A. A. Baum, J. H. Trepagnier, Ind. Eng. Chem., 39, 64 (1947).
155. Л. М. Коган, ЖПХ, 36, 824 (1963).
156. Л. М. Коган, Виноградарство и виноделие СССР, 1961, № 8, 38.
157. Л. М. Коган, Материалы Всесоюзного научно-методического совещания по защите винограда от вредителей и болезней. Сельхозиздат Министерства производства и заготовок сельхозпродуктов МССР, Кишнев, 1962, стр. 101.
158. С. И. Вольфович, Л. М. Коган, Н. С. Строганов, Л. В. Следнева, Ж. хим. пром., 1963, 498.
159. Л. М. Коган, Я. И. Принц, В. И. Орлов, В. М. Козлов, Н. М. Бурмакин, Н. П. Игнатова, П. Ф. Слоновский, Авт. свид. СССР 120384 (1959); Бюл. изобр., 1959, № 11, 49.
160. Г. А. Кирюхин, Тезисы докладов на Конференции Украинской академии с/х наук. Изд. УАСХН, г. Киев, 1960.
161. Г. А. Кирюхин, Защита от вредителей и болезней, 1961, № 7, 48.
162. Постановление Всесоюзного совещания по вопросу защиты виноградников от вредителей и болезней. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1961, № 10, 47.
163. Я. И. Принц, Природа, 1961, № 12, 48.
164. Я. И. Принц, В. М. Козлов, П. Ф. Слоновский, Сборник «Филлоксера и мера борьбы с ней», вып. 1, под ред. Я. И. Принца, Изд. «Штиинца» АН МССР, г. Кишнев, 1961.
165. И. Казас, А. Горкавенко, В. Пойченко, Филлоксера и мера борьбы с ней Крымиздат, г. Симферополь, 1960.
166. Я. И. Принц, Культура европейского корнесобственного винограда в Молдавии, Изд. Картя Молдовенеско, г. Кишнев, 1960 г.
167. П. В. Сазонов, Защита растений от вредителей и болезней, 1962, № 6, 34.
168. И. А. Казас, Материалы Всесоюзного научно-методического совещания по защите винограда от вредителей и болезней, Сельхозиздат Министерства производства и заготовок сельхозпродуктов МССР, г. Кишнев, 1962, стр. 8.
169. Я. И. Принц, Там же, стр. 20.
170. Ф. П. Поливцев, А. Ф. Воротынина, Там же, стр. 24.
171. Г. А. Кирюхин, Там же, стр. 48.

ВНИИ химических средств
защиты растений
