

54
А 87

СМН

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

Н.П.ПЕТУХОВА

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ТИОЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
И ВИНИЛТИОАЦЕТАТА

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
докт.хим.наук Е.Н.Приле-
жаева

Москва, 1967 г.

95

СК

Работа выполнена в Институте органической химии
АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Учёного Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР.

Предварительно защита назначена на
1967 г.

Дата рассылки автореферата " " 1967 г.

Учёный секретарь ИОХ АН СССР
канд. хим. наук

(Г.И. Леви)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A87

Химия эфиров тиоловых кислот, главным образом, тиолуксусной кислоты, привлекает значительное внимание исследователей. Это связано, в частности, с тем, что многие соединения с ацилтиогруппой проявляют физиологическую активность, а также обладают другими практически ценными свойствами. Высокая реакционная способность эфиров тиоловых кислот позволяет использовать их в разнообразных направлениях в органическом синтезе.

Однако химия α, β -ненасыщенных эфиров тиокислот исследована очень мало. Настоящая работа посвящена исследованию винилтиоацетата, который интересовал нас как простейшая модель α, β -ненасыщенных эфиров тиокислот, ранее был описан в основном в патентной литературе и изучен только в реакциях полимеризации и сополимеризации. Целью этой работы явилось выяснение электронной природы ацетилтиогруппы и характера её взаимодействия с кратной связью с использованием как данных о поведении винилтиоацетата в химических реакциях, так и результатов его обследования оптическими методами. Не менее важной задачей явилось исследование возможности использования винилтиоацетата в качестве исходного для синтеза разнообразных полифункциональных тиоацетатов и некоторых соединений на их основе, а также изучение физиологической активности полученных веществ.

I. Винилтиолацетат и его свойства

A. Методы синтеза

В процессе поиска новых путей синтеза винилтиолацетата исследованы условия гетеролитического присоединения тиолуксусной кислоты к ряду непредельных соединений. При этом получены некоторые данные относительно специфики этих реакций, имеющие общий характер.

а) Электрофильное присоединение тиолуксусной кислоты

Предполагая получить винилтиолацетат пиролизом α -замещенных этилтиолацетатов, мы впервые изучили электрофильное присоединение тиолуксусной кислоты к некоторым непредельным соединениям. В отличие от хорошо известного свободнорадикального тиоацетилирования кратных связей, электрофильные реакции тиолуксусной кислоты ранее не исследовались.

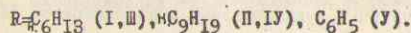
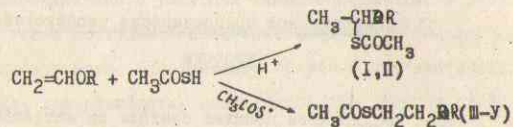
Показано, что для успешного осуществления подобной реакции необходимо не только подбирать соответствующие катализаторы, но и устранять кислород воздуха и перекиси, способные инициировать конкурирующий свободнорадикальный процесс.

Найдено, что электрофильное присоединение тиолуксусной кислоты является общей реакцией для этиленовых соединений с электронодонорными заместителями.

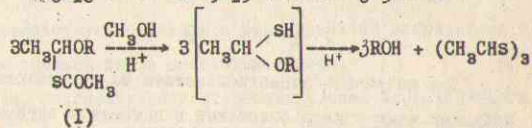
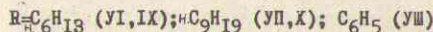
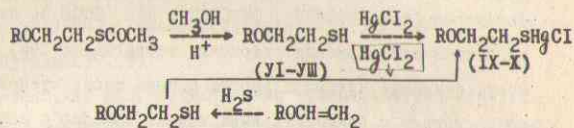
Исключительно α -аддукты (I, П) образуются при присоединении тиолуксусной кислоты к винилалкиловым эфирам, если реакцию проводить в токе азота в присутствии SO_2 или $SOCl_2$ либо без катализатора - в вакууме 0,02 мм, тщательно дегази-

руя исходные компоненты.

На воздухе, без катализатора, тиолуксусная кислота присоединяется к виниловым эфирам по свободнорадикальному пути с образованием β -аддуктов (Ш-У).



Строение полученных соединений доказано алкоголизом и встречным синтезом.



При изучении кислотного расщепления (в присутствии P_2O_5) соединений (I, П) показано, что реакция идет в двух

направлениях, поэтому не может использоваться как препаративный способ для синтеза винилтиолацетата. Высокотемпературный пиролиз аддуктов (I-IV) приводит к отщеплению тиолуксусной кислоты и образованию винилалкилового эфира.

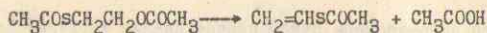
б) Нуклеофильное присоединение тиолуксусной кислоты

Были предприняты попытки синтеза винилтиолацетата наиболее простым путём - нуклеофильным присоединением тиолуксусной кислоты к ацетилену. Однако в пределах температурной устойчивости тиолуксусной кислоты (ниже 100°) реакцию осуществить не удается ни с использованием различных катализаторов (KOH, KSCCH₃, CsSCCH₃, HgO, CsCO₂), ни применяя различные растворители (диоксан, тетрагидрофуран). По-видимому, снижение нуклеофильности аниона тиолуксусной кислоты по сравнению с алкилтиильными ионами связано с делокализацией отрицательного заряда при участии атома O: $\text{CH}_3-\text{C} \begin{matrix} \swarrow \delta \\ \searrow \delta \\ \text{O} \end{matrix}$ *

x x x

Для получения винилтиолацетата мы использовали с наибольшими измерениями описанный в патентной литературе пиролиз I-ацетил-, 2-ацетилтиоэтана; последний синтезировали с количественным выходом при присоединении тиолуксусной кислоты к винилацетату.

* Однако ацетилтиильный анион легко присоединяется к веществам с сильно активированной кратной связью (см. например, стр. 9).



Б. Реакции с использованием С-С связи винилтиолацетата

Мы довольно широко обследовали различные реакции конденсации и присоединения с участием винилтиолацетата, в результате чего стали доступными некоторые новые типы полифункциональных тиолацетатов. Одновременно получены систематические сведения для характеристики реакционной способности двойной связи, находящейся в α, β-положении к тиолацетатной группе.

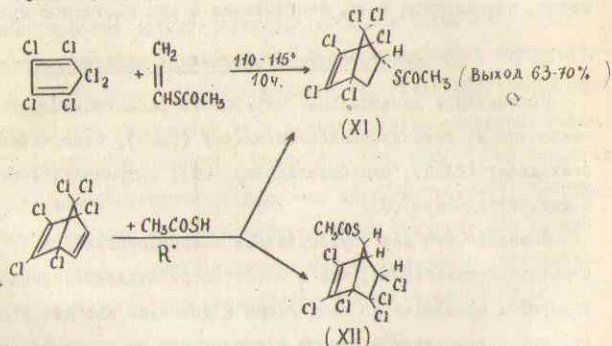
а) Винилтиолацетат в реакциях конденсации

Исследована диенофильная активность винилтиолацетата по отношению к: гексахлорциклопентадиену (ГХЦП), тетрахлорциклопентадиену (ТХЦП), циклопентадиену (ЦП), антрацену, I-этоксис-3-метилбутадиену-1,3.

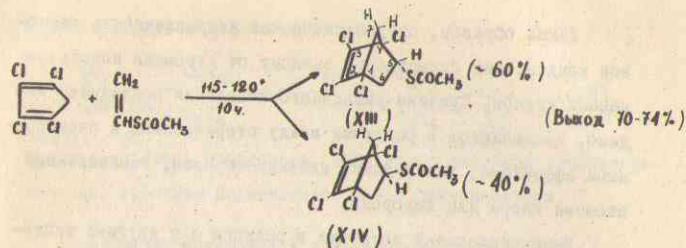
Показано, что для осуществления взаимодействия как с электроположительными, так и электроотрицательными диенами требуются сравнительно одинаковые и довольно жесткие условия, что свидетельствует о слабой и переменной по направлению поляризации двойной связи винилтиолацетата.

Изучены закономерности стереохимической направленности реакции диеновой конденсации в ряду: ГХЦП, ТХЦП, ЦП. Реакция винилтиолацетата с ГХЦП является строго стереоспецифичной и дает в соответствии с правилом Альдера эндо-аддукт (XI). Одним из методов доказательства эндо-конфигурации тиолацетата (XI) был анализ спектра ЯМР, в котором закономерности химических сдвигов протонов соответствовали спектрам ЯМР ряда эндозамещенных гексахлорнорборненов. В качестве другого метода мы пытались использовать встречный синтез соединения (XI)

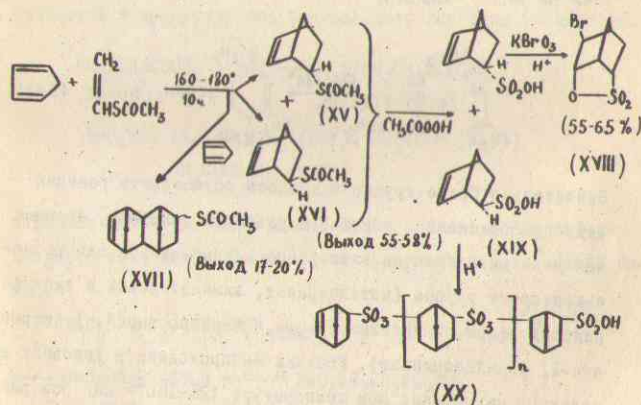
и его экзо-изомера путём присоединения тиоуксусной кислоты к 1,2,3,4,7,7-гексахлорнорборнадиену-2,5 (ГХНБ) в свободнорадикальных условиях. Однако вместо смеси эндо(экзо)-эпимеров (как показано на основании анализа ИК- и ЯМР-спектров) выделили смесь аддуктов (XI, XII), что согласуется с тем, что при свободнорадикальном тиоацилировании ГХНБ происходит перегруппировка, формально аналогичная перегруппировке Вагнера-Меервейна.



Диеновая конденсация винилтиоацетата с ГХНБ является нестереоспецифичной и дает смесь изомеров (XIII, XIV), конфигурация которых однозначно установлена, исходя из стереических закономерностей в спектрах ЯМР. Эти закономерности основаны на дальнем взаимодействии (через 4 связи) 5-эндо-протона с 7-син протоном в случае экзо-изомера (XIV), в то время как в эндо-аддукте (XIII) такого взаимодействия не наблюдается.



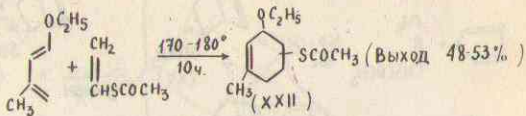
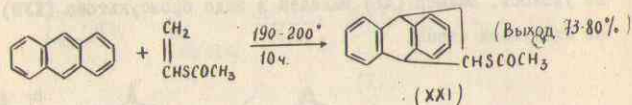
С ЯП наряду со смесью моноаддуктов (XV, XVI) образует диаддукт (XVII). Изомеры (XV, XVI) препаративно разделить не удалось. Эпимер (XV) выделен в виде бромсультона (XVIII) по следующей схеме.



Экзо-сульфоуксусная кислота (XIX) в условиях реакции, по-видимому, образует олигомер (XX).

Таким образом, стереохимическая направленность диеновой конденсации существенно зависит от строения использованных диенов. Причина различного поведения последних, видимо, заключается в различии между стерическими и электронными эффектами, вызванными, главным образом, геминальными атомами хлора или водорода.

Винилтиоацетат вступает в реакцию и с другими типичными диенами — ароматическими (антраценом) и ациклическими (1-этокси-3-метилбутадиеном-I,3).



Значительно более трудно оказалось осуществить реакцию циклоприсоединения, используя различные олефины, имеющие как в высокой степени электронодонорные, так и электроноакцепторные группы (метилакрилат, винилэтиловый и винилфениловый эфиры, винилэтилсульфон, β-нитростирол, 1-нитропропен-I, фенилизоцианат). Реакции не проходили в условиях длительного нагревания при температуре 120-180° как без растворителей, так и в присутствии полярных растворителей, таких, как, например, ацетонитрил.

Аддукт с количественным выходом был получен только

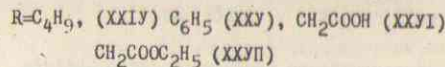
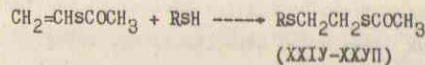
при нагревании с дифенилкетеном.



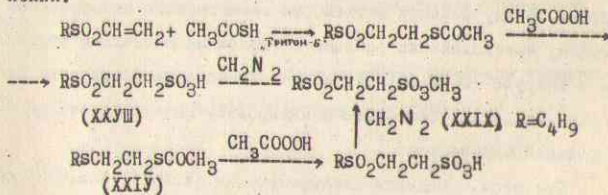
Индивидуальность соединения (XXIII) контролировали хроматографически, строение подтверждено ИК- и ЯМР-спектрами.

б) Винилтиоацетат в гомолитических реакциях присоединения

В качестве модели для изучения свободнорадикальных реакций винилтиоацетата использовали его взаимодействие с некоторыми тиолами. Реакции с количественным выходом проходили при комнатной температуре без специального внесения инициатора.



Строение аддуктов подтверждено ИК-спектрами, а для случая R=C₄H₉, также встречным синтезом продукта исчерпывающего окисления.



Реакционная способность винилтиоацетата по отношению к

свободным радикалам была оценена в сравнении с рядом близких по строению непредельных соединений. Для этого использовали тиофенол, а в качестве веществ, конкурирующих за присоединение его радикала - винилэтилсульфид и винилацетат. Относительную реакционную способность определяли методом ГЖХ.

Сопоставление полученных и литературных данных показало, что реакционная способность соединений $\text{CH}_2=\text{CHX}$ по отношению к электрофильному тиольному радикалу падает в ряду: $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5\text{S} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{CH}_3\text{COS} > \text{Alk} > \text{CH}_3\text{COO}$, тогда как по убывающим электронодонорным свойствам заместители располагаются в другой ряд: $\text{X}=\text{RO} > \text{RS} > \text{Alk} > \text{CH}_3\text{COO} > \text{CH}_3\text{COS}$.

Повышенная реакционная способность в этих реакциях соединений, содержащих атом серы, по-видимому, связана со стабилизацией промежуточного свободного радикала с участием p- и d-электронных орбит атома серы (см. Price, 1952).

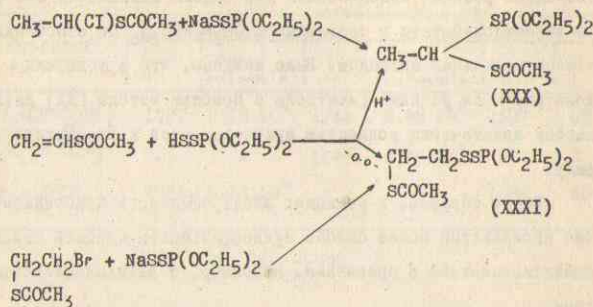


в) Электрофильные реакции винилтиолацетата

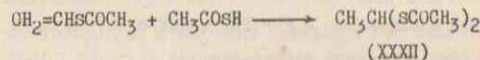
В качестве электрофильных реагентов использовали тиолуксусную, о,о-диэтилдитиофосфорную кислоты, а также дихлоркарбен. Ввиду высокой активности винилтиолацетата к гомолитическому присоединению реакции с тиоловыми кислотами проводили в вакууме ~0,02 мм, что исключало большие количества кислорода воздуха, способного инициировать конкурирующий свободнорадикальный процесс.

При этом о,о-диэтилдитиофосфорная кислота ($\text{Ka} \approx 10^{-2}$) образует с винилтиолацетатом в соответствии с правилом Марковни-

кова исключительно α -аддукт (XXX).

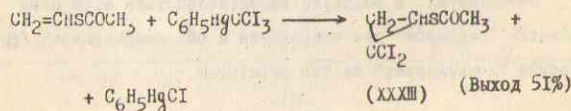


Тиолуксусная кислота ($\text{Ka} \approx 10^{-4}$) и винилтиолацетат в антиоксидативных условиях образуют α -аддукт (XXXII) только в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.



На воздухе о,о-диэтилдитиофосфорная кислота и винилтиолацетат дают смесь α - (XXX) и β - (XXXI) аддуктов с преимущественным содержанием последнего. (Винилсульфиды в тех условиях образуют исключительно α -аддукты). Строение соединений (XXX, XXXI) подтверждено ИК-спектроскопией, методом ТЛХ и встречным синтезом.

Для генерирования дихлоркарбена применяли термическое разложение $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$ в растворе бензола.



Последнюю реакцию использовали для оценки активности С=С связи винилтиоацетата в сравнении с $\text{CH}_2=\text{CHSC}_2\text{H}_5$ по отношению к электрофильным аддендам. Было найдено, что в условиях конкурирующей реакции (контроль с помощью метода ГЖХ) дихлоркарбен практически полностью присоединяется к винилтиосульфиду.

Таким образом, в реакциях электрофильного присоединения проявляется более слабая нуклеофильность двойной связи винилтиоацетата в сравнении, например, с винилалкилсульфидами.

В. Спектроскопическое исследование винилтиоацетата

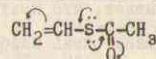
На основе анализа ИК- и КР- Уф- и ЯМР-спектров была проведена оценка характера взаимодействия между CH_2COS -группой и π -электронами двойной связи.

Колебательные спектры винилтиоацетата свидетельствуют о том, что в основном состоянии в его молекуле нет признаков взаимодействия С=О и С=С группировок через атом серы. Так, частоты валентных колебаний С=О и С=С группировок для винилтиоацетата несколько выше по сравнению с соответствующими эталонами. Интенсивности же полос поглощения этих групп либо снижаются, либо не существенно повышаются (см.табл.1).

По-видимому, в молекуле винилтиоацетата атом серы является "барьером" для сопряжения и обе непредельные группировки "конкурируют" за его электроны.

Таблица I.

Строение молекул	ИК-спектры				Спектры КР	
	$\nu_{\text{C-C}}$ см ⁻¹	$A_{\text{C-C}}$ см ² моль ⁻¹	$\nu_{\text{C-O}}$ см ⁻¹	$A_{\text{C-O}}$ см ² моль ⁻¹	$\omega_{\text{C-C}}$ см ⁻¹	J
$\text{CH}_2=\text{CHSCOCCH}_3$	1597	$0.13 \cdot 10^4$	1711	$3.48 \cdot 10^4$	1597	69
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SCOCCH}_3$	-	-	1697	$3.05 \cdot 10^4$	-	-
$\text{CH}_2=\text{CHSCH}_3$	1584	$0.52 \cdot 10^4$	-	-	1586	60-62



Химические превращения винилтиоацетата показали, что электронодонорность - SCOCCH_3 группы существенно снижена по сравнению с - SAlk . Это подтверждается и анализом спектра ЯМР винилтиоацетата, в котором как величины химических сдвигов β -протонов, так и значение константы λ свидетельствуют о чрезвычайно слабой электронодонорности ацетилтильной группы (табл.2).

Таблица 2.

X	Химические сдвиги в (м.д.) для (в) $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ (а)			$J_{\text{ав}}$ (Гц)	$\lambda = \frac{\delta_{\text{a}} \delta_{\text{c}}}{J_{\text{ав}}}$
	δ_{a}	$\delta_{\text{в}}$	δ_{c}		
SCOCCH_3	6.57	5.28	5.27	17.4	0.198
SCH_3	6.28	4.98	4.75	16.4	0.181
OCH_3	6.46	3.87	4.01	14.0	0.154
H	5.27	5.27	5.27	-	-

Вместе с тем, спектр поглощения винилтиоацетата в далеком и близком ультрафиолете не может быть аддитивно составлен из спектров насыщенного тиоацетата (1.2-диацетилтиозана) и винилэтилсульфида, что указывает на наличие в возбужденном состоянии слабой передачи влияния через атом серы.

х х х

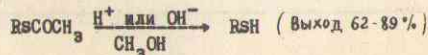
Таким образом, изучение химических превращений и анализ спектральных данных показывает, что кратная связь в молекуле винилтиоацетата поляризована очень слабо. Однако под влиянием достаточно сильных реагентов эта поляризация, вероятно, усиливается, причём, по-видимому, в зависимости от характера действующего реагента ацетилтиогруппа может проявлять либо слабые донорные, либо акцепторные свойства, т.е. является как бы "амфотерной".

2. Реакции с использованием ацетилтиогруппы различных тиоацетатов

Синтезированные тиоацетаты использовали для получения тиолов, сульфоновых кислот и их производных, α , β -ненасыщенных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов, представляющих интерес в качестве потенциально физиологически активных соединений.

А. Синтез тиолов

Тиолы синтезировали путём алкоголиза тиоацетатов в кислой или щелочной среде.

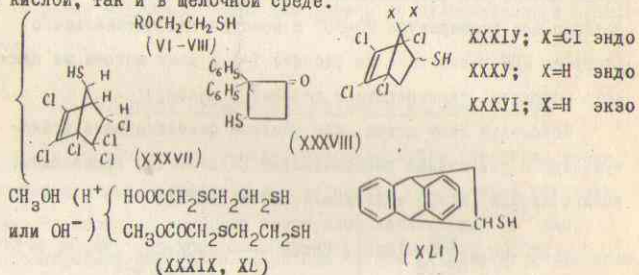


-14-

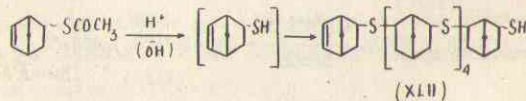
Кислотный алкоголиз позволил с высоким выходом синтезировать β -алгоксизантиолы (VI-УШ) более удобным методом, чем описанный ранее (исходя из виниловых эфиров и H_2S).

Хлорсодержащие тиолы норборненового ряда (XXXIV-XXXVI), а также 1-меркапто, 2,2-дифенилциклобутанол-3 (XXXVII) могли быть получены только в кислой среде, т.к. в щелочных условиях происходит ряд побочных реакций.

Некоторые тиоацетаты (XXI, XXVI) одинаково легко и с количественными выходами образовывали тиолы (XXXIX-XLI) как в кислой, так и в щелочной среде.



В некоторых случаях тиолы, ввиду их нестойкости, выделить не удалось. Так при алкоголизе смеси аддуктов (XV, XVI) и в кислой и в щелочной среде вместо мономерных тиолов выделяли поликонденсат по среднему молекулярному весу соответствующий формуле (XLII).



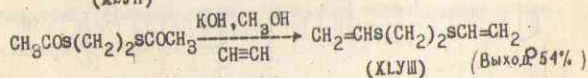
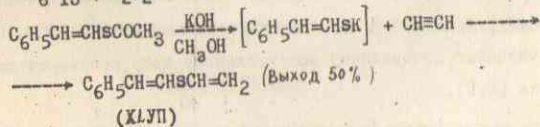
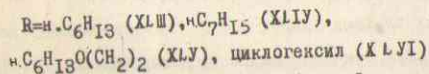
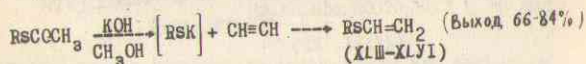
-15-

Тиолы, образующиеся при алкоголизе α -алкоксиэтил-тиоацетатов (I-II), разлагались с выделением тиоацетальдегида (см. стр. 3), а щелочной алкоголиз аддукта (XIXIII) привел к расщеплению трехчленного цикла.

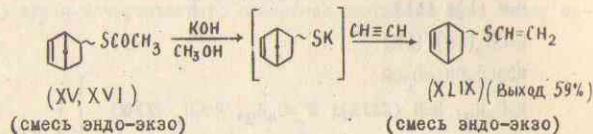
Б. Синтез α, β -ненасыщенных сульфидов

Мы разработали новый метод синтеза α, β -ненасыщенных сульфидов непосредственно из тиоацетатов путём обработки последних избытком ацетилена без выделения свободных тиолов. Установлено, что оптимальными условиями являются проведение реакции при температуре $70-90^\circ$ в присутствии метанольного раствора KOH в диоксане из расчёта 1-1.2 моля щелочи на один моль исходного тиоацетата в течение 4 часов.

Используя этот метод, нам удалось синтезировать винил-сульфиды с различными заместителями (XIIV-XLVI), производные дивинилсульфида (XLVII) и дивинилтиоэтан (XLVIII).



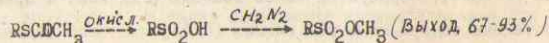
Этот способ оказался пригодным для получения более сложных винилсульфидов, например, производных норборнена, несмотря на нестойкость соответствующего тиола (см. стр. 15):



Строение синтезированных сульфидов подтверждено ИК-спектрами, а для некоторых окислением до сульфоксидов и сульфонов.

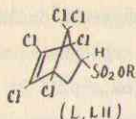
В. Синтез сульфоновых кислот и их производных

Сульфоновые кислоты синтезировали путём окисления тиоацетатов с использованием, в зависимости от строения исходных веществ, перекиси водорода в уксусной кислоте при 60° или гидроперекиси ацетила в эфире при $-5-10^\circ$. Кислоты охарактеризовывали через их метилвые эфиры.



Некоторые тиоацетаты (XI, XII) с количественным выходом образуют сульфоновые кислоты (I, II) при использовании любого из указанных выше окислителей.

Кислоты (XIII, I, V, I, VII, I, IX) могли быть получены только при окислении соответствующих аддуктов гидроперекисью ацетила в эфире при $-5-10^\circ$.



R=H (L); (LI)

R=CH₃ (LII) (LIII)

R=SO₂CH₂CH₂SO₂OR

R'=C₄H₉, R=H (XXVIII); R'=C₄H₉, R=CH₃ (XXIX)

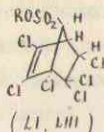
R'=C₆H₅, R=H (LY); R'=C₆H₅, R=CH₃ (LYI)

R'=CH₂COOH, R=H (LYII); R'=CH₂COOH, R=CH₃ (LYIII)



CH SO₂OR

R=H (LIX), R=CH₃ (LX)

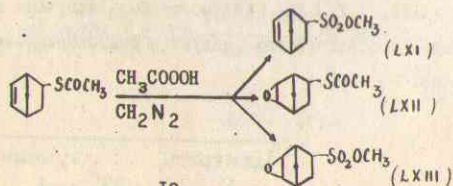


CH₃COOH, эфир (-5 -10°);

H₂O₂ + CH₃COOH (60°)

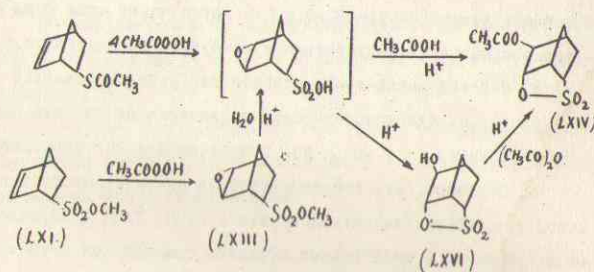
CH₃COOH,
эфир (-5 -10°)

Интересные данные получены при окислении 5-ацетилтио-бицикло-[2.2.1]-гептена-2. При использовании CH₃COOH в количестве, необходимом только для реакции по тиоацетатной группе (3 моля), образуется смесь веществ (LXI-LXIII) с преимущественным содержанием соединения (LXI), что было подтверждено спектральными данными, методом ТСХ и частично встречным синтезом. Таким образом, окисление в основном идёт по тиоацетатной группе, однако затрагивается и С=C связь.



-18-

При попытке провести исчерпывающее окисление тиоацетата (XVI) гидропрекисью ацетила с последующим метилированием вместо эпоксиметилсульфоната (LXIII) выделили ацетоксисульфон (LXIV). Последний был так же получен из эпоксиметилсульфоната (LXIII) путём исчерпывающего окисления описанной выше смеси веществ.



x x x

Синтезированные соединения были обследованы на разностороннюю физиологическую активность. Обнаружены вещества с фунгицидными свойствами, а также интересные предшественники при биосинтезе новых пенициллинов.

Выводы

I. Показан общий характер реакции электрофильного присоединения тиоуксусной кислоты к непредельным соединениям с электронодонорными заместителями. Разработаны методы синтеза Δ -замещенных этилтиоацетатов.

-19-

2. Найдено, что нуклеофильное присоединение тиолуксусной кислоты к ацетилену с образованием винилтиоацетата в пределах её температурной устойчивости не осуществимо. Пониженная нуклеофильность аниона CH_3COS^- объяснена делокализацией отрицательного заряда.

3. На основании спектроскопического исследования установлено отсутствие в молекуле винилтиоацетата в основном состоянии взаимодействия $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ групп через атом серы и наличие слабого взаимодействия в возбужденном состоянии.

4. Найдены оптимальные условия для реакций диеновой конденсации и циклоприсоединения винилтиоацетата, что позволило синтезировать моно- би- и полициклические тиоацетаты.

5. Показано, что стереохимическая направленность диеновой конденсации винилтиоацетата с ГХЦП, ТХЦП и ЦП зависит от стерических и электронных эффектов геминальных атомов хлора или водорода в молекуле диена.

6. При изучении свободнорадикального присоединения тиолов к винилтиоацетату, приводящего с количественным выходом к синтезу β -алкил(арил)тиоэтилтиоацетатов, обнаружена его аномально высокая реакционная способность. Этот факт объяснен стабилизацией промежуточного радикала за счёт p - и d -орбитальных эффектов.

7. Исследованы условия электрофильного присоединения к винилтиоацетату тиолуксусной, o,o -дистидитиофосфорной кислот и дихлоркарбена. Показано, что в этих реакциях активность винилтиоацетата в сравнении с винилалкилсульфидами значитель-

но понижена.

8. Разработан новый метод синтеза α, β -ненасыщенных сульфидов, который состоит в щелочном расщеплении тиоацетатов в присутствии ацетилена. Показана применимость метода для получения непредельных сульфидов разнообразного строения.

9. Синтезированные полуфункциональные тиоацетаты использованы для получения тиолов, сульфоновых кислот и их производных.

10. Среди синтезированных соединений обнаружены вещества, обладавшие фунгицидной активностью, а также предшественники биосинтеза новых пенициллинов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих сообщениях:

1. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, М.Ф.Шостаковский, ДАН, 144, 1059 (1962).
2. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, М.Ф.Шостаковский, Изв.АН СССР, Отд.хим.н., 1962, 728, ДАН, 154, 160 (1964).
3. Н.П.Петухова, Е.Н.Прилежаева, ХОРХ, 2, 1947 (1966).
4. Н.П.Петухова, Е.Н.Прилежаева, ХОРХ, 2, 1954 (1966).
5. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, ХОРХ, 1967, в печати.
6. В.Ф.Быстров, В.А.Азовская, Н.П.Петухова, А.У.Степанянц, Е.Н.Прилежаева, Изв.АН СССР, сер.хим., 1966, 381.
Е.Н.Прилежаева, В.А.Азовская, Н.П.Петухова, ХОРХ, 1966, в печати.

7. Н.П.Петухова, Е.Н.Прилежаева, Изв.АН СССР, сер.хим.,
1967, в печати.

8. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, Б.В.Ш.Лопатин, В.С.Бог-
данов, Оптика и спектроскопия, 1967, в печати.

9. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, авт.свид. СССР,
№ I73226 (1963), Бюлл.изобр. № 15, 30 (1965).

10. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, С.М.Шостаковский,
Авт.свид.СССР, № 198331 (1966), Бюлл.изобр. № 14, 18 (1967).

Отдельные разделы диссертации были доложены на
II Международном симпозиуме по химии органических соединений
серы в Гронингене (Голландия), 1966 г., на конференции по
применению физических методов в химии в г.Фрунзе, 1966 г.
и на Симпозиуме немецкого химического общества в Дрездене
(ГДР), 1967 г.

ЛНТ13712 Подписано в печать 12.2.67.

Заявл. № 166 Тираж 200 экз. ○

*Отпечатано в ОКМР Статуправления
г. Москвы.*