

УДК 547.596.7+547.598.5

Реакции моно- и бициклических монотерпенов с гетероциклическими сульфенилхлоридами

И. В. КУЗНЕЦОВ, Л. Е. НИКИТИНА, В. А. СТАРЦЕВА

Казанский государственный медицинский университет,
ул. Бутлерова, 49, Казань 420012 (Россия)

E-mail: ikuznetsov@bk.ru

(Поступила 08.07.10; после доработки 22.10.10)

Аннотация

Изучены реакции (+)-лимонена и (-)-β-пинена с гетаренсульфенилхлоридами (2-бензотиазолсульфенилхлорид, 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорид).

Ключевые слова: монотерпены, сульфенилхлорирование, синтез терпенсульфидов, (+)-лимонен, (-)-β-пинен

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений химии терпеноидов в настоящее время является функционализация терпеновых молекул с целью получения новых соединений с потенциальной биологической активностью [1–4]. Ранее нами был синтезирован широкий спектр серосодержащих монотерпеноидов, многие из которых показали высокую противогрибковую активность [5–8]. Один из основных методов получения биологически активных соединений на их основе – модификация терпенов путем введения в их молекулы фармакофорных групп. Если в качестве реагента используются гетероциклические соединения, вероятность проявления биологической активности полученным соединением значительно повышается, поскольку, как известно, гетероциклические фрагменты входят в состав самых различных медицинских препаратов [9]. В связи с этим представляло интерес объединить в одной молекуле терпеновый и тиогетероциклический фрагменты.

Наиболее разработанным методом введения сульфидных групп в молекулы непредельных соединений считаются реакции олефинов с сульфенилхлоридами. Взаимодействие оле-

финов различной структуры с гетероциклическими сульфенилхлоридами описано в ряде работ [10, 11], где использовался широкий набор непредельных соединений. В то же время монотерпены в реакциях с гетероциклическими сульфенилхлоридами до сих пор практически не изучены. Так, в литературе нами обнаружена только работа, авторы которой описали реакцию 3-карена с фенилтетразолилсульфенилхлоридом [12]. В связи с этим нами изучена серия реакций сульфенилхлорирования (+)-лимонена **I** и (-)-β-пинена **II** с использованием 2-бензотиазолсульфенилхлорида **III** и 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорида **IV**. Выбор этих соединений обусловлен тем, что подобные гетероциклические соединения проявляют различного рода биологическую активность [13, 14].

Используемые для реакций сульфенилхлориды получали непосредственно перед реакциями взаимодействием соответствующего дисульфида с сульфурилхлоридом в среде хлористого метилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Unity с рабочей частотой 300 и 75.43 МГц

для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Внутренний эталон – ТМС, растворитель – CDCl_3 . Хромато-масс-спектры электронного удара получены на масс-спектрометре Turbo Mass Gold (Perkin Elmer), капиллярная колонка длиной 30 м и диаметром 320 мкм, $V_{\text{He}} = 1.2$ мл/мин. Для выделения и очистки продуктов реакций применялся метод адсорбционной хроматографии на силикагеле L (100/160μ). В качестве элюента использовалась смесь *n*-гексан – хлористый метилен. Контроль за ходом реакций и качеством разделения реакционных смесей осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Silufol (проявители I_2 или смесь этанол – серная кислота – анисовый альдегид в соотношении 90 : 5 : 5). В работе использовались (+)-лимонен **I** [$\alpha_D^{20} + 115^\circ$ ($c = 10$, EtOH) (Acros organics CAS: 5989-27-5); (1S)-(-)-β-пинен **II** [$\alpha_D^{20} - 21^\circ$ (Acros organics CAS: 18172-67-3). 2-Бензотиазолсульфенилхлорид **III** и 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорид **IV** были синтезированы из соответствующих дисульфидов, которые получали по методикам, описанным в работе [15]. Очистка и сушка растворителей проводилась согласно методикам, приведенным в работе [16].

ОБЩАЯ МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ

К 1 ммоль дисульфида в 5 мл CH_2Cl_2 приливали раствор 1 ммоль хлористого сульфурла в 5 мл CH_2Cl_2 при температуре 25–30 °С и перемешивали в течение 2–5 мин. Растворитель упаривали при 30–40 °С. Полученные сульфенилхлориды в течение 5–10 мин использовали в реакциях с терпенами.

Реакция (+)-лимонена I с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом III. К 2 ммоль 2-бензотиазолсульфенилхлорида **III** в 4 мл CH_2Cl_2 при комнатной температуре при перемешивании приливали 2 ммоль (+)-лимонена **I**, растворенного в 4 мл CH_2Cl_2 (соотношение реагентов 1 : 1). Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ. После окончания реакции (5 сут) растворитель упаривали на водоструйном насосе. Соединение **V** выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – *n*-гексан – хлористый мети-

лен в соотношении 70 : 30). Выход продукта составил 60 %.

2-[2-Хлоро-2-(4-метилциклогекс-3-ен-ил)пропилтио]бензо[d]тиазол V. Спектр ПМП (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 1.65 с, 1.69 с (6H, H-7, H-10), 1.40–2.30 м (7H, H-3, H-4, H-5, H-6), 4.00 дд (1H, $-\text{SCH}_2-$, $^2J_{\text{H-9}\alpha\text{H-9}\beta} = 13.4$ Гц, $^4J_{\text{H-9}\alpha\text{H-4}} = 14.9$ Гц), 4.02 дд (1H, $-\text{SCH}_2-$, $^2J_{\text{H-9}\alpha\text{H-9}\beta} = 13.4$ Гц, $^4J_{\text{H-9}\beta\text{H-4}} = 48$ Гц), 5.39 уш. с (1H, H-2), 7.29 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.41 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.75 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.86 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 23 (C-5), 24.5, 24.6 (C-7), 26.3, 26.8 (C-3), 27.0, 27.1 (C-6), 30.6, 30.7 (C-10), 43.7, 43.9 (C-9), 45, 45.3 (C-4), 75.7, 75.8 (C-8), 119.6, 119.9 (C-2), 120.9 (C-13), 121.4 (C-16), 124.2 (C-15), 125.9 (C-14), 133.8, 134.1 (C-1), 135.4 (C-11), 152.9, 153.0 (C-12), 166.2, 166.3 (C-17). Хромато-масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] (1), 268 (100), 218(8), 232 (72), 218 (20), 206 (80), 200 (68), 186 (16), 167 (69), 149 (20), 136 (88), 119 (62), 108 (60), 91 (100), 77 (78), 67 (81), 53 (62). $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClNS}_2$. Расчет, %: C 60.42, H 5.97, Cl 10.49, N 4.14, S 18.98. Найдено, %: C 60.51, H 6.01, Cl 10.45, N 4.12, S 18.91.

Реакция (+)-лимонена **I** с 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом **IV**. К 2 ммоль 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорида **IV** в 4 мл CH_2Cl_2 при комнатной температуре при перемешивании приливали 2 ммоль (+)-лимонена **I**, растворенного в 4 мл CH_2Cl_2 (соотношение реагентов 1 : 1). Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ. После окончания реакции (5 сут) растворитель упаривали на водоструйном насосе. Соединение **VI** выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – *n*-гексан – хлористый метилен в соотношении 70 : 30). Выход продукта составил 72 %.

Метил 2-[(1S,2S)-2-хлоро-1-метил-4-(проп-1-ен-2-ил)циклогексилтио]никотинат (VI). Спектр ПМП (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 1.25 с, 1.36 с (6H, H-7, H-10), 1.61–2.40 м (7H, H-3, H-4, H-5, H-6), 3.93 с (3H, $-\text{OCH}_3$), 4.47 дд (1H, H-2, $^3J_{\text{H-2 H-3}\alpha} = 6.3$ Гц, $^3J_{\text{H-2 H-3}\beta} = 39$ Гц), 4.81 д (2H, H-9, $^2J_{\text{H-9}\alpha\text{H-9}\beta} = 13$ Гц), 7.06 дд (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J = 7.8$ Гц, $J = 4.76$ Гц), 8.21 дд (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J = 7.8$ Гц, $J = 1.89$ Гц), 8.52 дд (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J = 4.76$ Гц, $J = 1.89$ Гц). Хромато-масс-спектр: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 [$\text{M}^+ - \text{HCl}$] (2), 288 (14), 270 (12), 234 (18), 220 (10), 208 (45), 202 (8), 170 (50), 138 (84), 119 (95), 107 (57),

91 (100), 82 (20), 77 (70), 67 (30), 65 (28), 55 (46). $C_{17}H_{22}ClNO_2S$. Расчет, %: С 60.07, Н 6.52, Cl 10.43, N 4.12, S 9.43. Найдено, %: С 60.12, Н 6.58, Cl 10.45, N 4.13, S 9.51.

Реакция (1S)-(-)- β -пинена II с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом III. К 2 ммоль 2-бензотиазолсульфенилхлорида III в 4 мл CH_2Cl_2 при комнатной температуре при перемешивании приливали 2 ммоль (1S)-(-)- β -пинена II, растворенного в 4 мл CH_2Cl_2 (соотношение реагентов 1 : 1). Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ. После окончания реакции (10 сут) растворитель упаривали на водоструйном насосе. Соединение VII выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – *n*-гексан – хлористый метилен в соотношении 70 : 30). Выход продукта составил 70 %.

2-[(6,6-Диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-2-ил)метилтио]бензо[d]тиазол VII. Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д., *J*, Гц): 0.80 с, 1.28 с (6H, H-8, H-9), 2.04–2.45 м (6H, H-1, H-4, H-5, H-6), 3.97 уш. с (2H, $-SCH_2-$), 5.65 уш. с (1H, H-3), 7.27 м (1H, $H_{аром}$), 7.40 м (1H, $H_{аром}$), 7.74 д (1H, $H_{аром}$), 7.85 м (1H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21.2 (C-8), 26.1 (C-9), 31.4 (C-4), 31.7 (C-6), 38.3 (C-10), 39.9 (C-7), 40.5 (C-5), 45.3 (C-1), 120.9 (C-13), 121.4 (C-16), 122.3 (C-3), 124.1 (C-15), 125.9 (C-14), 135.2 (C-11), 141.8 (C-2), 153.2 (C-12), 167.2 (C-17). Хромато-масс-спектр: m/z ($I_{отн}$, %): 301 [M^+] (12), 286 (4), 268 (14), 232 (24), 200 (4), 167 (25), 13 (27), 119 (53), 108 (21), 91 (100), 77 (34), 65 (17), 53 (18). $C_{17}H_{19}NS_2$. Расчет, %: С 67.73, Н 6.35, N 4.65, S 21.27. Найдено, %: С 67.74, Н 6.36, N 4.61, S 21.29.

Реакция (1S)-(-)- β -пинена II с 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом IV. К 2 ммоль 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорида IV в 4 мл CH_2Cl_2 при комнатной температуре при перемешивании приливали 2 ммоль (1S)-(-)- β -пинена II, растворенного в 4 мл CH_2Cl_2 (соотношение реагентов

1 : 1). Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ. После окончания реакции (2 сут) растворитель упаривали на водоструйном насосе. Соединения VIII и IX охарактеризованы в составе реакционной смеси.

Метил 2-[(2-хлоро-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ил)метилтио]никотинат VIII. Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д., *J*, Гц): 1.03 с, 1.12 с (6H, H-8, H-9), 1.72–3.0 м (8H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-7), 3.41–3.82 м (2H, $-SCH_2-$), 3.63 с (3H, $-OCH_3$), 6.85 м (1H, $H_{аром}$), 7.95 м (1H, $H_{аром}$), 8.22 м (1H, $H_{аром}$). Хромато-масс-спектр: m/z ($I_{отн}$, %): 303 [$M^+ - HCl$] (8), 288 (4), 270 (14), 260 (4), 234 (32), 220 (7), 202 (6), 188 (4), 170 (14), 138 (24), 119 (52), 111 (19), 91 (100), 79 (37), 65 (18), 53 (18).

8'-(Метоксикарбонил)-2'Н-спиро[6,6-диметилбицикло[3.1.1]гептан-2,3'-тиазоло[3,2-а]-пиридин]-4'-иум хлорид IX. Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д., *J*, Гц): 0.95 с, 1.12 с (6H, H-8, H-9), 1.72–3.0 м (8H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-7), 3.41–3.82 м (2H, $-SCH_2-$), 3.78 с (3H, $-OCH_3$), 7.96 м (1H, $H_{аром}$), 8.51 м (1H, $H_{аром}$), 10.00 м (1H, $H_{аром}$). Хромато-масс-спектр: m/z ($I_{отн}$, %): 304 [$M^+ - Cl$] (7), 288 (18), 270 (30), 248 (11), 234 (73), 220 (70), 202 (18), 170 (9), 138 (42), 119 (21), 111 (30), 97 (38), 91 (100), 79 (96), 69 (30), 65 (30), 53 (24).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция (+)-лимонена I с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом III завершилась образованием продукта присоединения по экзоциклической двойной связи (+)-лимонена I в соответствии с расширенным правилом Марковникова (схема 1).

В хроматограмме хромато-масс-спектра соединения V имеется пик с m/z 302 [$M^+ - Cl$].

Проба Бельштейна показала наличие в составе продукта V атома хлора. В спектре ЯМР 1H этого продукта имеются сигналы че-

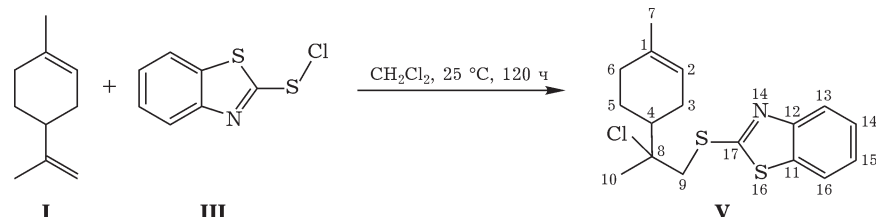


Схема 1.

тырех протонов тиазольного фрагмента в виде мультиплетов (7.29, 7.44, 7.75, 7.86 м. д.), двух протонов метильных групп (1.65 с, 1.69 с (6H, H-7, H-10)), мультиплета семи протонов циклогексенового фрагмента в области 1.40–2.30 м. д., а также сигнал протонов эндоциклической двойной связи в виде уширенного синглета в области 5.38 м. д. Отсутствие сигнала в области 4.8 м. д. свидетельствует о прохождении реакции исключительно по экзоциклической двойной связи (+)-лимонена **I**. Протоны фрагмента $-\text{SCH}_2-$ магнитно неэквивалентны и “чувствуют” влияние метинового протона при атоме С-4, в результате чего в спектре они представлены в виде АВХ-системы. Это согласуется с литературными данными для такого типа соединений [17]. Сигнал соответствующего метинового протона при С-4 (Х-протон) находится в области 1.40–2.30 м. д. Данные ЯМР ^{13}C соединения **III** также согласуются с предложенной структурой аддукта **V**.

Реакция между (+)-лимоненом **I** и 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом **IV** завершилась образованием продукта присоединения сульфенилхлорида по эндоциклической двойной связи (+)-лимонена **I** против расширенного правила Марковникова **VI** (схема 2).

В хроматограмме хромато-масс-спектра имеется пик с m/z 303 [$M^+ - \text{HCl}$].

В спектре ЯМР ^1H продукта **VI** имеются сигналы протонов пиридинового фрагмента в виде дублета дублетов в области 7.06, 8.20, 8.52 м. д., протонов двух метильных групп (1.25 с, 1.36 с (6H, H-7, H-10)), мультиплета семи протонов циклогексенового фрагмента в области 1.30–2.40 м. д., синглет группы $-\text{OCH}_3$ в области 3.93 м. д., а также сигнал протонов экзоциклической двойной связи в виде дублета (4.82 м. д.). Сигнал метинового протона при атоме С-2 имеет вид дублета дублетов с КССВ 3.9 (*ee*) и 6.3 (*ae*) Гц в области 4.47 м. д., что свидетельствует о его экваториальном расположении. Таким образом, сульфопиридиновый фрагмент также имеет экваториальное расположение, что согласуется с известными правилами присоединения сульфенилхлоридов к циклоолефинам [15]. Региоселективность присоединения установлена на основании данных химического сдвига сигнала метинового протона при атоме С-2 (4.47 м. д.), который указывает на присоединение 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорида против расширенного правила Марковникова, с образованием аддукта с атомом хлора при втором атоме углерода. В случае присоединения в соответствии с правилом Марковникова сигнал соответствующего протона должен находиться в области до 4 м. д. [18].

В результате взаимодействия (-)- β -пинена **II** с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом **III**

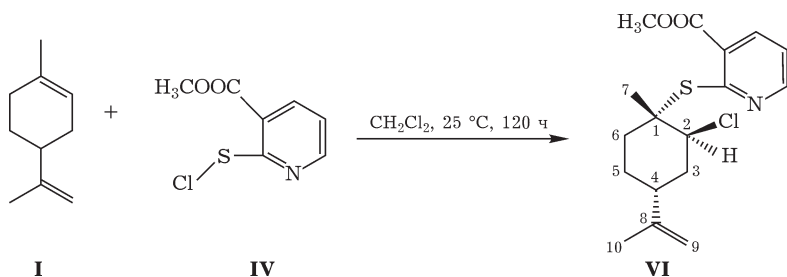


Схема 2.

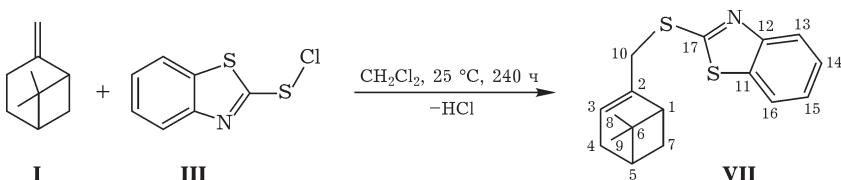


Схема 3.

образуется продукт присоединения – отщепления **VII** (схема 3).

Проба Бельштейна соединения **VII** показала отсутствие атома хлора в составе продукта реакции. В спектре ЯМР ^1H имеется сигнал протона эндоциклической двойной связи при 5.65 м. д. В спектре ЯМР ^1H также имеются сигналы протонов пиненового остова и гетарильного фрагмента. Фрагмент $-\text{SCH}_2-$ представлен в виде синглета в области 3.97 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C также имеются сигналы атомов углерода С-2 и С-3 эндоциклической двойной связи (122.3 м. д. (С-3), 141.8 м. д. (С-2)). Таким образом, в ходе реакции (–)- β -пинена **II** с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом **III** происходит образование продукта присоединения и последующее отщепление от него молекулы хлороводорода.

В ходе реакции (–)- β -пинена **II** с 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом **IV** имеет место образование смеси двух продуктов – **VIII**, **IX**, – о чем свидетельствует наличие в хроматограмме хромато-масс-спектра пиков, соответствующих двум соединениям – **VIII** (m/z 303 [$M^+ - \text{HCl}$]) и **IX** (m/z 304 [$M^+ - \text{Cl}$]) в соотношении 1 : 3 соответственно. При попытке разделения смеси с использованием колоночной хроматографии на силикагеле реакционная смесь претерпевает разложение с последующим осмолением, в связи с чем продукты **VIII** и **IX** были охарактеризованы в составе реакционной смеси. Соединение **VIII** представляет собой продукт присоединения по двойной связи терпена в соответствии с правилом Марковникова, а соединение **IX** – продукт его последующей циклизации (схема 4).

На образование продукта циклизации **IX** указывают дополнительные сигналы протонов

пиридинового фрагмента в спектре ЯМР ^1H в области 7.96, 8.51 и 10.00 м. д., которые претерпевают слабепольный сдвиг по сравнению с аналогичными сигналами протонов продукта присоединения **VIII** (6.85, 7.95 и 8.22 м. д.).

Различия в хемоселективности реакций (+)-лимонена **I** с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом **III** и 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом **IV**, по-видимому, обусловлены как электронным, так и пространственным факторами. Так, более объемный 2-бензотиазолсульфенилхлорид **III** присоединяется по стерически наиболее доступной экзоциклической двойной связи, тогда как более электрофильный 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорид **IV** взаимодействует с более нуклеофильной эндоциклической двойной связью молекулы. Образование кинетически контролируемого “антимарковниковского” аддукта в случае с 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом **IV** согласуется с литературными данными по сульфенилхлорированию этого терпена метил- и фенилсульфенилхлоридами [18, 19].

Образование продукта внутримолекулярной циклизации только в реакции (–)- β -пинена **II** с 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлоридом **IV** обусловлено, прежде всего, особенностями химического поведения самого 3-метоксикарбонил-2-пиридилсульфенилхлорида **IV**, для которого типична склонность к циклизации в реакциях с алкенами [10, 11]. Отсутствие подобного продукта циклизации в реакции с (+)-лимоненом **I** обусловлено строением аддукта реакции, образованного с участием эндоциклической двойной связи молекулы, что препятствует образованию подобной напряженной конденсированной системы.

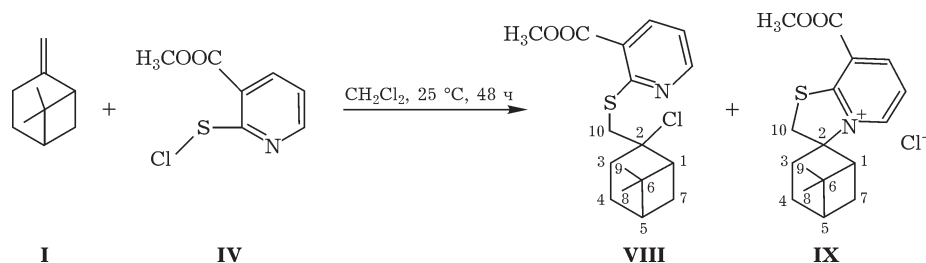


Схема 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wattenberg L. W., Sparnins V. L., Barany G. // *Cancer Res.* 1989. Vol. 49, No. 10. P. 2689.
- 2 Wibe A., Borg-Karlson A.K., Persson M. Norin T., Mustaparta H. // *J. Chem. Ecol.* 1998. Vol. 24, No. 2. P. 273.
- 3 Старцева В. А., Никитина Л. Е., Артемова Н. П., Диева С. А., Племенков В. В. // *ХПС.* 2000. № 6. С. 468.
- 4 Hada T., Shiraishi A., Furuse S. // *Nat. Med.* 2003. Vol. 57. P. 64.
- 5 Никитина Л. Е., Старцева В. А., Дорофеева Л. Ю., Артемова Н. П., Кузнецов И. В., Лисовская С. А., Глушко Н. П. // *ХПС.* 2010. № 1. С. 27.
- 6 Гаврилов В. В., Старцева В. А., Никитина Л. Е., Лодочкикова О. А., Гнездилов О. И., Лисовская С. А., Глушко Н. И., Климовицкий Е. Н. // *Хим.-фарм. журн.* 2010. Т. 44, № 3. С. 17.
- 7 Старцева В. А., Никитина Л. Е., Сиразиева Е. В., Дорофеева Л. Ю., Лисовская С. А., Глушко Н. И., Гараев Р. С., Акулина И. В. // *Хим. уст. разв.* 2009. Т. 17, № 5. С. 539.
- 8 Пат. 2296749 РФ, 2007.
- 9 Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрик И. В. *Основы органической химии лекарственных веществ.* М.: Химия, 2001.
- 10 Borisov A. V., Osmanov V. K., Borisova G. N., Matsulevich Z. V., Fukin G. K. // *Mendeleev Commun.* 2009. No. 1. P. 49–51.
- 11 Борисов А. В., Борисова Г. Н., Никонова Ю. А., Османов В. К., Мацулевич Ж. В. // *Химия гетероцикл. соед.* 2003. № 9. С. 1431–1433.
- 12 Халиуллин Р. Р. Реакции гетеролитического присоединения азот- и серусодержащих реагентов к циклопропанам и другим напряженным циклоолефинам: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1990.
- 13 Джоуль Дж. *Химия гетероциклических соединений.* / под ред. Дж. Джоуля, К. Миллса. М.: Мир, 2004. 728 с.
- 14 *Краткая медицинская энциклопедия в трех томах АМН СССР* / Гл. ред. Б. В. Петровский. 2-е изд. М.: Советская энциклопедия, 1989.
- 15 Османов В. К. Синтез N,S- и N,O,S-содержащих гетероциклов на основе сульфенилирования непредельных соединений: дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 2009.
- 16 Armarego W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals.* / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai (Eds). 6th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009. 760 p.
- 17 Браун Д., Флорид А., Сейнсбери М. *Спектроскопия органических веществ:* пер. с англ. М.: Мир, 1992. С. 79–102.
- 18 Никитина Л. Е. Синтез серосодержащих монотерпеноидов: дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 2001.
- 19 Jones G. A., Stirling Ch. J. // *J. Chem. Soc., Perkin. Trans II.* 1983. No. 3. P. 385–392.