

СЕРОВОДОРОД В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИ-ГРУПП В АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

А.В. Охлобыстина, А.О. Охлобыстин, Н.Т. Берберова, Д.А. Бурмистрова

Александра Вячеславовна Охлобыстина, Андрей Олегович Охлобыстин, Надежда Титовна Берберова, Дарья Александровна Бурмистрова

Кафедра химии, Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, Астрахань, Российская Федерация, 414056

E-mail: sanikohl@gmail.com

Большинство известных способов получения ароматических тиолов основаны на реакциях нуклеофильного замещения в галогенпроизводных ароматических углеводородах при использовании в качестве нуклеофильных реагентов тиолата натрия, тиомочевины или ксантогената калия при высоких температурах, давлении и в присутствии катализаторов. В работе впервые исследованы реакции прямого нуклеофильного замещения OH-групп в фенолах, пирокатехинах и бензиловом спирте на HS-группу в условиях одно-электронного восстановления сероводорода в ацетонитриле и ионной жидкости пиридиниевого типа. Предлагаемые реакции протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении. Использование «зеленого» растворителя - ионной жидкости - сокращает время синтеза в два раза, повышает экологичность процесса и сокращает расход реактивов. Основной положительной чертой данных исследований является как экологичность реакций нуклеофильного замещения (из-за отсутствия вредных побочных продуктов), так и использование электрохимических реакций в среде ионных жидкостей, что является весьма актуальным направлением в современной науке в плане создания новых экологичных технологий.

Ключевые слова: сероводород, тиофенол, 1,2-дитиофенол, пирокатехин, нуклеофильное замещение, электрохимический синтез

HYDROGEN SULFIDE IN NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS OF HYDROXY GROUPS IN AROMATIC ALCOHOLS

A.V. Okhlobystina, A.O. Okhlobystin, N.T. Berberova, D.A. Burmistrova

Aleksandra V. Okhlobystina, Andrey O. Okhlobystin, Nadezhda T. Berberova, Daria A. Burmistrova

Department of Chemistry, Astrakhan State Technical University, Tatischev st., 16, Astrakhan, 414056, Russia

E-mail: sanikohl@gmail.com

Most methods of obtaining aromatic thiols are based on nucleophilic substitution reactions at halogen derivatives of aromatic hydrocarbons when used as nucleophilic reagents sodium thiolate, thiourea or potassium xanthate at high temperatures, pressure and in the presence of catalysts. The direct reaction of nucleophilic substitution of OH-groups in the phenols, pyrocatechol and benzyl alcohol to the HS-group in conditions of one-electron reduction of hydrogen sulfide in acetonitrile and pyridinium ionic liquid was investigated for the first time. The proposed reactions proceed at room temperature and atmospheric pressure. The use of "green" solvent - ionic liquid - reduces the syntheses time in a half, improves ecological safety friendliness of the process and reduces the consumption of reagents. The main positive feature of these studies is not only ecological safety of reactions of nucleophilic substitution (due to the lack of harmful by-products), but the use of electrochemical reactions in ionic liquid media, that is very relevant in modern science in terms of new environmental technologies development.

Key words: hydrogen sulfide, thiophenol, 1,2-benzodithiol, pyrocatechol, nucleophilic substitution, electrochemical synthesis

Для цитирования:

Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Бурмистрова Д.А. Сероводород в реакциях нуклеофильного замещения гидроксигрупп в ароматических спиртах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 36–41

For citation:

Okhlobystina A.V., Okhlobystin A.O., Berberova N.T., Burmistrova D.A. Hydrogen sulfide in nucleophilic substitution reactions of hydroxy groups in aromatic alcohols. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 36–41

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых эффективных методов получения ароматических тиолов не теряет своей актуальности, что связано с их ценными свойствами. Тиофенолы и 1,2-бензолдители предотвращают окислительный стресс, сопровождающий патогенез многих заболеваний, за счет связывания тяжелых металлов и обрыва радикальных процессов, спровоцированных агрессивными свободными радикалами [1-3]. Бензолдители и их производные обладают высокой хелатирующей способностью, что позволяет создавать на их основе металлокомплексы, моделирующие действие металлоферментов [4-7]. Большинство известных способов получения ароматических тиолов основаны на реакциях нуклеофильного замещения в галогенпроизводных ароматических углеводородах при использовании в качестве нуклеофильных реагентов тиолата натрия, тиомочевины или ксантогената калия (сероводород в качестве реагента не рассматривался) [8-12]. Реакции проводились при высоких температурах (500-700 °С), давлении (12-15 атм) и в присутствии катализаторов (кислот Льюиса). Выход целевых продуктов при этом не превышает 25%. В присутствии металлического никеля температура процесса была понижена до 150 °С и выход увеличен до 60% [13, 14]. Наиболее перспективным представляется использование электрохимического генерирования активного тиолат-аниона из сероводорода и введение его во взаимодействие с арил- или алкилгалогенидами. Эффективность такого подхода продемонстрирована на примере реакций циклоалкилгалогенидов с сероводородом, при одноэлектронном восстановлении последнего [15]. При одновременном присутствии в ароматическом ядре Cl- и OH- групп тиолат-анион замещает галоген, что подтверждает повышенную инертность гидроксигрупп в данных реакциях.

Ароматические меркаптаны можно получить взаимодействием одно-, двух- или многоатомных фенолов непосредственно с сероводоро-

дом в присутствии дегидратирующего катализатора при повышенном давлении и температуре 450-700 °С с выходом от 12 до 36% [16]. Известна реакция превращения циклогексанола в присутствии сероводорода и окиси алюминия в циклогексантиол [17]. При использовании оксофильных кислот Льюиса в качестве катализаторов прямого нуклеофильного замещения спиртов на алкил- или арилтиолатную группу обязательно требуется нагрев реакционной смеси, а продолжительность реакции может достигать 24 ч [18]. Применение катализатора, содержащего в качестве дегидратирующего агента тозилат висмута $\text{Vi}(\text{OTs})_3$, позволяет получать из нафтола ароматические тиозефире при нагревании при 80 °С в 1,2-дихлорэтаноле в течение 24 ч с количественным выходом (свыше 90%) [19].

Приведенные выше примеры указывают на перспективность исследований, направленных на разработку новых подходов синтеза ароматических тиофенолов с участием сероводорода в энергоэффективных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерение потенциалов окисления проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата VersaSTAT 3. Электроды: рабочий Pt-электрод ($S = 3,14 \text{ мм}^2$); вспомогательный Pt-электрод – 70 мм^2 ; электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой. В качестве растворителя использовали ацетонитрил и смесь ацетонитрила с ионной жидкостью – тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния ($[\text{1-Bu-4-Me-Py}]\text{BF}_4$). Фоновый электролит (0,1 М NBu_4ClO_4) предварительно высушивали в вакууме 48 ч при 50 °С. Препаративный электролиз проводили на стационарных платиновых электродах – пластинах площадью 700 мм^2 в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке объемом 100 мл.

Образование продуктов нуклеофильного замещения гидроксигруппы на тиогруппу было доказано данными ИК-спектроскопии и хромато-

масс-спектрометрии. На ИК-спектрах зафиксированы валентные колебания SH-связей в диапазоне 2540 – 2600 см⁻¹, а также валентные колебания C-S-связи при 710-750 см⁻¹. Методом масс-спектрометрии зафиксированы ионы, характерные распаду тиофенола с образованием ионов массой m/e: 103, 77, 32; дитиобензола – 123, 91, 77, 46, 33; 3,5-дитретбутилдитиобензола – 253, 252, 220, 188 и др.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами были детально исследованы различные способы окислительной активации сероводорода, позволяющие вводить тиогруппу по ион-радикальному или радикальному механизму в широкий спектр субстратов, в том числе и в фенолы [20]. В настоящей работе предлагается использование восстановительной одноэлектронной активации сероводорода, позволяющей образовывать в момент распада анион-радикала активный нуклеофильный реагент – тиолат-анион (рис. 1).

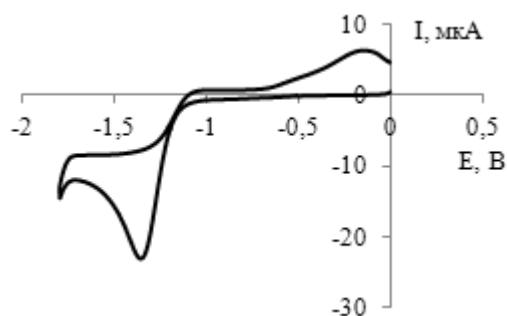
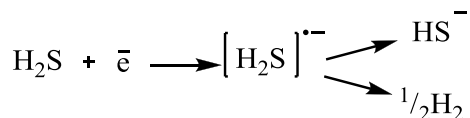


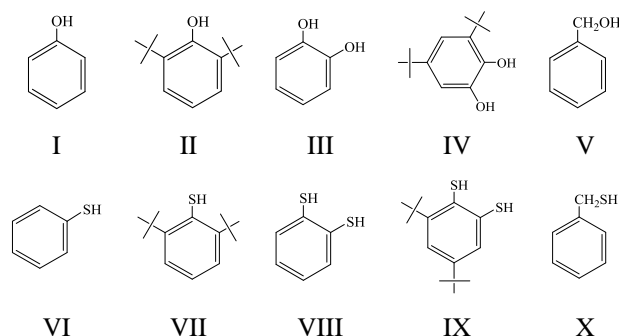
Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма восстановления H₂S (V=100 мВ/с; CH₃CN; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М NBu₄ClO₄)
Fig. 1. Cyclic voltammogram for reduction of H₂S (scan rate is 100 mV s⁻¹; CH₃CN; Pt-anode; Ag/AgCl; 0.15 M NBu₄ClO₄)

В апротонных растворителях (ацетонитриле, диметилформамиде и дихлорметане) на ЦВА фиксируется одноэлектронный пик восстановления сероводорода, на обратной ветви фиксируется пик окисления тиолат-аниона:



Следует отметить, что контрольные опыты взаимодействия тиолата натрия с фенолами, проведенные при комнатной температуре в течение 24 ч, показали отсутствие продуктов нуклеофильного замещения. В условиях постоянного генерирования тиолат-аниона на платиновом катоде были проведены взаимодействия с фенолом (I), 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (II), незамещенным пирокатехином (III), 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином (IV), бензиловым спиртом (V) в ацетонитриле и

смеси ацетонитрила с ионной жидкостью – тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния ([1-Bu-4-Me-Py]BF₄) (таблица).



Таблица

Электрохимические характеристики исходных фенолов, бензилового спирта и полученных тиопродуктов (CH₃CN и [1-Bu-4-Me-Py]BF₄; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М NBu₄ClO₄)

Table. Electrochemical characteristics of initial phenols, benzyl alcohol and produced thio-compounds (CH₃CN и [1-Bu-4-Me-Py]BF₄; Pt-anode; Ag/AgCl; 0.15 M NBu₄ClO₄)

Исходные субстраты	Потенциалы окисления субстратов, В		Полученные продукты	Потенциалы окисления продуктов, В	
	CH ₃ CN	[1-Bu-4-Me-Py]BF ₄		CH ₃ CN	[1-Bu-4-Me-Py]BF ₄
I	1,60	1,7	VI	1,76	1,80
II	1,58	1,65	VII	1,62	1,68
III	1,25	1,33	VIII	1,20	1,27
				1,75	1,82
IV	1,31	1,42	IX	1,25	1,30
				1,80	1,87
V	>2,3	>2,4	X	1,72	1,8

Выход целевых продуктов составляет 50-56%, дополнительно образуются продукты депротонирования фенолов. Электрохимические характеристики в данных растворителях как субстратов, так и целевых продуктов близки, в случае исследования в ионных жидкостях наблюдается небольшой сдвиг потенциалов в анодную область (порядка 100 мВ), что связано с большей вязкостью растворителя. Эксперимент проводили в ацетонитриле и ионной жидкости – тетрафторборате 1-бутил-4-метилпиридиния. Проведение электролиза в ионной жидкости с участием сероводорода имеет ряд несомненных преимуществ. 1) Возможность проведения эксперимента без фонового электролита за счет собственной электропроводности ионной жидкости, что позволяет не только снизить расход реагентов, но и облегчить

выделение конечного продукта. 2) За счет структурирования и возникающего матричного эффекта в ионных жидкостях продолжительность электролиза в рассматриваемых реакциях 2 раза меньше (15 мин.). 3) В ионной жидкости выше растворимость и ниже летучесть сероводорода, что расширяет возможности использования сероводорода в данных процессах.

Как следует из рис. 2 и данных таблицы, идентификация продуктов тиолирования после восстановительного электролиза сероводорода является малоинформативной из-за близости потенциалов окисления исходных фенолов и образующихся тиофенолов.

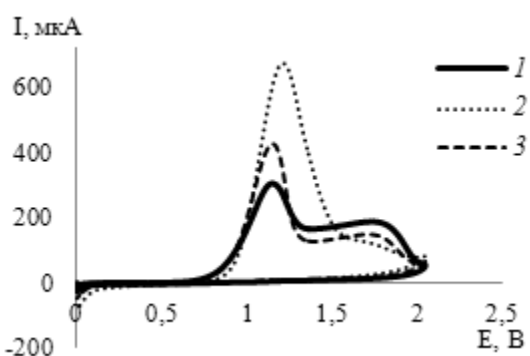


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма продуктов восстановительного электролиза H_2S в присутствии 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехина при $E = -1,6$ В ($V=100$ мВ/с; CH_3CN ; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М NBu_4ClO_4 , $t = 30$ мин). 1 – 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехин до электролиза, 2 – 15 минут электролиза, 3 – продукты электролиза

Fig. 2. Cyclic voltammogram for products of reductive electrolysis of H_2S in the presence of 3,5-Di-*tert*-butylcatechol, $E = -1.6$ V (scan rate is 100 $mV\ s^{-1}$; CH_3CN ; Pt-anode; Ag/AgCl; 0.15 M NBu_4ClO_4 , $t = 30$ min). 1 – 3,5-Di-*tert*-butylcatechol before electrolysis, 2 – $t = 15$ min of electrolysis, 3 – products of electrolysis

Для получения наглядной электрохимической картины в качестве субстрата был взят жирноароматический спирт – бензиловый, который окисляется значительно труднее ароматических фенолов – при 2,3 В. В процессе электролиза происходит количественное образование бензилмеркаптана. На ЦВА полученного тиола (рис.3) фиксируется одноэлектронный пик окисления его до катион-радикала, а на вторичном цикле – продукты фрагментации: протон и дисульфид дибензила (результата димеризации стабильного бензилсульфидного радикала):

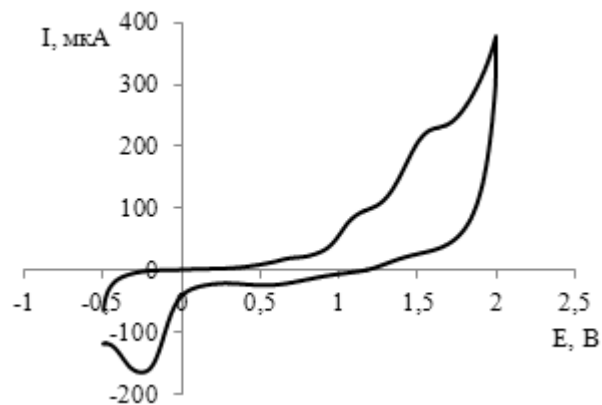
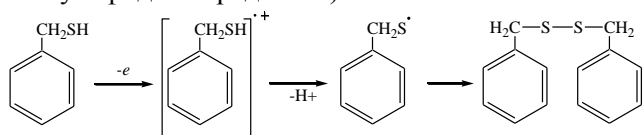


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма продуктов электролиза H_2S и бензилового спирта при $E = -1,6$ В ($V=100$ мВ/с; CH_3CN ; Pt-анод; Ag/AgCl; 0,15 М NBu_4ClO_4)
Fig. 3. Cyclic voltammogram for products of electrolysis of H_2S and benzyl alcohol, $E = -1.6$ V (scan rate is 100 $mV\ s^{-1}$; CH_3CN ; Pt-anode; Ag/AgCl; 0.15 M NBu_4ClO_4)

ВЫВОДЫ

Проведенный эксперимент показал эффективность использования токсичного и инертного сероводорода в реакциях нуклеофильного замещения гидроксигрупп в фенолах и жирноароматических спиртах при электрохимическом генерировании тиолат-аниона. Реакция протекает в благоприятных условиях: комнатной температуре и атмосферном давлении. Замена апротонных растворителей на ионные жидкости сокращает время синтеза, повышает экологичность процесса, сокращает расход реактивов за счет отсутствия фоновых электролитов и возможности рециклизации ионной жидкости в синтезе. Полученные результаты могут представлять особый интерес для газодобывающих производств с повышенным содержанием сероводорода в газе и конденсате. Таким образом, предложен еще один удобный способ вовлечения сероводорода в синтез органических соединений серы, представляющих интерес для фармацевтической промышленности в качестве антиоксидантов, а также в качестве комплексообразователей каталитических превращений, инициаторов анионной полимеризации, лигандов для синтеза металлоорганических и кластерных соединений d-металлов, которые перспективны в использовании в процессе гидроочистки нефтепродуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-693.2017.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hepel M., Stobiecka M., Peachey J., Miller J.** Intervention of glutathione in pre-mutagenic catechol-mediated DNA damage in the presence of copper (II) ions. *Mutation Research*. 2012. V. 735. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2012.05.005.
2. **Winterbourn C.C.** Are free radicals involved in thiol-based redox signaling? *Free Radical Bio. Med.* 2015. V. 80. P. 164–170. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2014.08.017.
3. **Castillo A., Liebman J.F., Greer A.** Quinones, mono-radicals and diradicals from 3- and 4-mercaptocatechol and 3,4-bismercaptocatechol: a computational study of a plausibly biomimetic reaction. *J. Sulfur Chem.* 2008. V. 29. P. 445–457. DOI: 10.1080/17415990802146964.
4. **Bellú S., Hure E.M., Trapé M., Trossero C., Molina G., Drogo C., William P.A.M., Atria A.M., Muñoz Acevero J.C., Zacchino S., Sortino M., Campagnoli D., Rizzotto M.** Synthesis, structure and antifungal properties of Co(II)-sulfathiazolate complexes. *Polyhedron*. 2005. V. 24. P. 501 – 509. DOI: 10.1016/j.poly.2004.12.017.
5. **Yusof E.N. M., Ravoo T.B.S.A., Tiekink E.R.T., Veerakumarasivam A., Crouse K.A., Tahir M.I.M., Ahmad H.** Synthesis, characterization and biological evaluation of transition metal complexes derived from N, S bidentate ligands. *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16 N 5. P. 11034-11054. DOI: 10.3390/ijms160511034.
6. **Roger T., Raynaud F., Bouillaud F., Ransy C., Simonet S., Crespo C., Bourguignon M.-P., Villeneuve N., Vilaine J.-P., Artaud I., Galardon E.** New biologically active hydrogen sulfide donors. *Chem. Biochem.* 2013. V. 14. P. 2268-2271. DOI: 10.1002/cbic.201300552.
7. **Овчинникова Л.П., Роцкая У.Н., Васюнина Е.А., Синицина О.И., Кандалинцева Н.В., Просенко А.Е., Невинский Г.А.** Антиокислительная активность тиофана [бис(3-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)пропил)сульфида]. *Биорг. хим.* 2009. Т. 35. № 3. С. 414-423.
8. **Palani T., Park K., Song K.H., Lee S.** Palladium-catalyzed synthesis of (Z)-3-arylthioacrylic acids and thiochromenones. *Adv. Synth. Catal.* 2013. V. 355. P. 1160–1168. DOI: 10.1002/adsc.201201106.
9. **Sawada N., Itoh T., Yasuda N.** Efficient copper-catalyzed coupling of aryl iodides and thiobenzoic acid. *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. P. 6595–6597. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.07.008.
10. **Yi J., Fu Y., Xiao B., Cui W.-C., Guo Q.-X.** Palladium catalyzed synthesis of aryl thiols: sodium thiosulfate as a cheap and nontoxic mercapto surrogate. *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. P. 205–208. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.10.128.
11. **Liu Y., Kim J., Seo H., Park S., Chae J.** Copper(II)-catalyzed single-step synthesis of aryl thiols from aryl halides and 1,2-ethanedithiol. *Adv. Synth. Catal.* 2015. V. 357. P. 2205–2212. DOI: 10.1002/adsc.201400941.
12. **Xu H.-J., Liang Y.-F., Cai Z.-Y., Qi H.-X., Yang C.-Y., Feng Y.-S.** CuI-Nanoparticles-catalyzed selective synthesis of phenols, anilines, and thiophenols from aryl halides in aqueous solution. *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. P. 2296–2300. DOI: 10.1021/jo102506x.
13. **Yajun Liu, Shasha Liu, Yan Xiao.** Transition-metal-catalyzed synthesis of phenols and aryl thiols. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. V. 13. P. 589–611. DOI: 10.3762/bjoc.13.58.

REFERENCES

1. **Hepel M., Stobiecka M., Peachey J., Miller J.** Intervention of glutathione in pre-mutagenic catechol-mediated DNA damage in the presence of copper (II) ions. *Mutation Research*. 2012. V. 735. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2012.05.005.
2. **Winterbourn C.C.** Are free radicals involved in thiol-based redox signaling? *Free Radical Bio. Med.* 2015. V. 80. P. 164–170. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2014.08.017.
3. **Castillo A., Liebman J.F., Greer A.** Quinones, mono-radicals and diradicals from 3- and 4-mercaptocatechol and 3,4-bismercaptocatechol: a computational study of a plausibly biomimetic reaction. *J. Sulfur Chem.* 2008. V. 29. P. 445–457. DOI: 10.1080/17415990802146964.
4. **Bellú S., Hure E.M., Trapé M., Trossero C., Molina G., Drogo C., William P.A.M., Atria A.M., Muñoz Acevero J.C., Zacchino S., Sortino M., Campagnoli D., Rizzotto M.** Synthesis, structure and antifungal properties of Co(II)-sulfathiazolate complexes. *Polyhedron*. 2005. V. 24. P. 501 – 509. DOI: 10.1016/j.poly.2004.12.017.
5. **Yusof E.N. M., Ravoo T.B.S.A., Tiekink E.R.T., Veerakumarasivam A., Crouse K.A., Tahir M.I.M., Ahmad H.** Synthesis, characterization and biological evaluation of transition metal complexes derived from N, S bidentate ligands. *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16 N 5. P. 11034-11054. DOI: 10.3390/ijms160511034.
6. **Roger T., Raynaud F., Bouillaud F., Ransy C., Simonet S., Crespo C., Bourguignon M.-P., Villeneuve N., Vilaine J.-P., Artaud I., Galardon E.** New biologically active hydrogen sulfide donors. *Chem. Biochem.* 2013. V. 14. P. 2268-2271. DOI: 10.1002/cbic.201300552.
7. **Ovchinnikova L.P., Rotskaya U.N., Vasyunina E.A., Sinitcina O.I., Kandalinцева N.V., Prosenko A.E., Nevinskii G.A.** Antioxidative activity of thiophane [bis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)sulfide]. *Bioorg. Khim.* 2009. V. 35. N 3. P. 414-423 (in Russian).
8. **Palani T., Park K., Song K.H., Lee S.** Palladium-catalyzed synthesis of (Z)-3-arylthioacrylic acids and thiochromenones. *Adv. Synth. Catal.* 2013. V. 355. P. 1160–1168. DOI:10.1002/adsc.201201106.
9. **Sawada N., Itoh T., Yasuda N.** Efficient copper-catalyzed coupling of aryl iodides and thiobenzoic acid. *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. P. 6595–6597. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.07.008.
10. **Yi J., Fu Y., Xiao B., Cui W.-C., Guo Q.-X.** Palladium catalyzed synthesis of aryl thiols: sodium thiosulfate as a cheap and nontoxic mercapto surrogate. *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. P. 205–208. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.10.128.
11. **Liu Y., Kim J., Seo H., Park S., Chae J.** Copper(II)-catalyzed single-step synthesis of aryl thiols from aryl halides and 1,2-ethanedithiol. *Adv. Synth. Catal.* 2015. V. 357. P. 2205–2212. DOI: 10.1002/adsc.201400941.
12. **Xu H.-J., Liang Y.-F., Cai Z.-Y., Qi H.-X., Yang C.-Y., Feng Y.-S.** CuI-Nanoparticles-catalyzed selective synthesis of phenols, anilines, and thiophenols from aryl halides in aqueous solution. *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. P. 2296–2300. DOI: 10.1021/jo102506x.
13. **Yajun Liu, Shasha Liu, Yan Xiao.** Transition-metal-catalyzed synthesis of phenols and aryl thiols. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. V. 13. P. 589–611. DOI: 10.3762/bjoc.13.58.
14. **Sakurada A., Hirowatari N.** Preparation of aromatic sulfur

14. **Sakurada A., Hirowatari N.** Preparation of aromatic sulfur compound. Pat. 55-036409 (1980). Japan. 14.03.1980.
15. **Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.** Редокс-активация сероводорода и серы в реакциях с галогензамещенными циклоалканами. Тез. докл. VIII Всеросс. науч. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Иваново: ИГХТУ. 2016. С. 37.
16. **Fishel N.A., Gross D.E.** Production of thiopheols. USA Pat. 4088698. 1978.
17. **Hasenberg D.M., Refvik M.D.** Process and catalyst for synthesis of mercaptans and sulfides from alcohols. USA Pat. 7399893. 2007.
18. **Baeza A., Najera C.** Recent advances in the direct nucleophilic substitution of allylic alcohols through SN1-type reactions. *Synthesis*. 2014. V. 46. N 1. P. 0025-0034. DOI: 10.1055/s-0033-1340316.
19. **Masahito Murai, Kazuki Origuchi, Kazuhiko Takai.** Bismuth(III)-catalyzed dehydrative etherification and thioetherification of phenolic hydroxy groups. *Org. Lett.* 2014. V. 16. N 14. P. 3828-3831. DOI: 10.1021/ol501744g.
20. **Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О.** Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. Ростов-на-Дону: Изд. ЮНЦ РАН. 2009. С. 177-180.
- compound. Pat. 55-036409 (1980). Japan. 14.03.1980.
15. **Kuzmin V.V., Smolyaninov I.V., Berberova N.T.** Redox-activation of hydrogen sulfide and sulfur in reactions with halogenated cycloalkanes. Coll. of presentations VIII All-Russia scien. conf. «Actual methods in theoretic and experimental electrochemistry». Ivanovo: IGKhTU. 2016. 37 p. (in Russian).
16. **Fishel N.A., Gross D.E.** Production of thiopheols. USA Pat. 4088698, 1978.
17. **Hasenberg D.M., Refvik M.D.** Process and catalyst for synthesis of mercaptans and sulfides from alcohols. USA Pat. 7399893, 2007.
18. **Baeza A., Najera C.** Recent advances in the direct nucleophilic substitution of allylic alcohols through SN1-type reactions. *Synthesis*. 2014. V. 46. N 1. P. 0025-0034. DOI: 10.1055/s-0033-1340316.
19. **Masahito Murai, Kazuki Origuchi, Kazuhiko Takai.** Bismuth(III)-catalyzed dehydrative etherification and thioetherification of phenolic hydroxy groups. *Org. Lett.* 2014. V. 16. N 14. P. 3828-3831. DOI: 10.1021/ol501744g.
20. **Berberova N.T., Shinkar E.V., Smolyaninov I.V., Okhlobystin A.O.** The involvement of hydrogen sulfide, thiols and polysulfones in the synthesis of organic sulfur compounds. Rostov-on-Don: SSC-RAS. 2009. P. 177-180 (in Russian).

Поступила в редакцию 08.11.2017
Принята к опубликованию 21.08.2018

Received 08.11.2017
Accepted 21.08.2018