ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-16-25>

УДК 547.464.7

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез и реакции алкенил-гем-дихлорциклопропанов
на основе пиперилена**

**А.И. Мусин¹, Ю.Г. Борисова^{2,*}, Г.З. Раскильдина², Р.У. Рабаев², Р.Р. Даминев¹,
С.С. Злотский²**

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Стерлитамак, Стерлитамак, 453118 Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

*Автор для переписки, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Цели. Получить алкенил-гем-дихлорциклопропаны на основе пиперилена, провести их термокаталитическую изомеризацию и гидрирование.

Методы. Для определения качественного и количественного состава реакционных масс использованы следующие методы анализа: газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000»), хроматомасс-спектрометрия (на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (на приборе «Bruker AM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

Результаты. Алкенил-гем-дихлорциклопропаны синтезированы в присутствии катализатора триэтилбензиламмоний хлористый. Дальнейшей их изомеризацией и восстановлением получены соответствующие гем-дихлорциклопентен и изомеры алкил-гем-дихлорциклопропанов. Строение синтезированных веществ проанализировано и доказано методами газожидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Выводы. Установлено, что неполное дихлорциклопропанирование пиперилена протекает количественно с образованием четырех изомерных замещенных гем-дихлорциклопропанов, при термокаталитической изомеризации которых в присутствии цеолита SAPO-34 происходит образование одного продукта – гем-дихлорциклопентена, а при их восстановлении с помощью катализатора Pd/C наблюдается образование трех изомерных алкил-гем-дихлорциклопропанов.

Ключевые слова: алкенил-гем-дихлорциклопропаны, изомеризация, гидрирование, SAPO-34, Pd/C

Для цитирования: Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Рабаев Р.У., Даминев Р.Р., Злотский С.С. Синтез и реакции алкенил-гем-дихлорциклопропанов на основе пиперилена. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(5):16-26. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-16-25>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and reactions of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes obtained from piperylene

Airat I. Musin¹, Yulianna G. Borisova^{2,*}, Gul'nara Z. Raskil'dina², Ruslan U. Rabaev², Rustem R. Daminev¹, Simon S. Zlotskii²

¹Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak, Sterlitamak, 453118 Russia

²Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

*Corresponding author, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Objectives. This study aims to obtain alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes from piperylene. The products are then subjected to thermocatalytic isomerization and hydrogenation.

Methods. To determine the qualitative and quantitative composition of the reaction crudes, the following analytical methods were used: gas-liquid chromatography using the Crystal 2000 hardware complex, mass spectrometry using a Chromatec-Crystal 5000M device with the NIST 2012 database, and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy using a Bruker AM-500 device at operating frequencies of 500 and 125 MHz.

Results. Alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes were synthesized in the presence of triethylbenzyl ammonium chloride as catalyst. Their isomerization and hydrogenation gave the corresponding *gem*-dichlorocyclopentene and isomers of alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes. The structure of synthesized substances were analyzed by gas-liquid chromatography, mass spectrometry, and NMR spectroscopy.

Conclusions. The results show that formation of four isomeric substituted *gem*-dichlorocyclopropanes occurs in high yield during incomplete dichlorocyclopropanation of piperylene. The thermocatalytic isomerization of substituted *gem*-dichlorocyclopropanes in the presence of SAPO-34 zeolite leads to the formation of one product, i.e., *gem*-dichlorocyclopentene, and hydrogenation of substituted *gem*-dichlorocyclopropanes in the presence of Pd/C catalyst gives three isomeric alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes.

Keywords: alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropane, isomerization, hydrogenation, SAPO-34 zeolite, Pd/C catalyst

For citation: Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Rabaev R.U., Daminev R.R., Zlotskii S.S. Synthesis and reactions of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes obtained from piperylene. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):16-25 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-16-25>

ВВЕДЕНИЕ

Замещенные трехчленные карбоциклы, в частности, *gem*-дихлорциклопропаны широко используются в химии природных и лекарственных веществ [1–8]. Наиболее эффективный путь синтеза *gem*-дигалогенциклопропанов основывается на реакции [2 + 1]-циклоприсоединения :CCl₂-карбенов по кратным связям [9–18]. Этим методом из промышленных диенов (дивинил, изопрен, 2,3-диметилбутadiен) получают соответствующие алкенил-*gem*-дихлорциклопропаны, которые находят применение в тонком органическом синтезе [19, 20]. В связи с этим, цель настоящего исследования – рассмотреть дихлоркарбенирование многотоннажного диена, пиперилена, и осуществить ряд превращений соответствующих алкенил-*gem*-дихлорциклопропанов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс осуществляли с помощью газожидкостной хроматографии (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000», ООО НПФ «Мета-хром», Россия). Масс-спектры были получены с помощью прибора «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (*Bruker Corporation*, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно, в растворителе CDCl₃. Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (*J*) приведены в Гц.

В работе использованы замещенные винил-гем-дихлорциклопропаны **2а,б**, **3а,б** полученные по методике, описанной в [19], с применением хлороформа, 50% раствора щелочи и межфазного катализатора триэтилбензиламмоний хлористый.

По данной методике получены:

1,1-Дихлор-2-((1-*Z*)-проп-1-ен-1-ил)циклопропан (2а). Бесцветная жидкость. Выход (**2** + **3**) 95%, $T_{\text{кип}} = 48-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 1.20 д (1H, CH_a , $J = 5.3$ Гц), 1.72 д (1H, CH_b , $J = 5.3$ Гц), 1.75 т (3H, CH_3 , $J = 3.1$ Гц), 2.38–2.43 м (1H, CH), 5.15 т (1H, CH, $J = 6$ Гц), 5.20–5.25 м (1H, CH). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), δ_c , м.д.: 14.39 (CH_3), 27.42 (CH_2), 28.72 (CH), 61.09 (C), 126.11 (CH), 128.97 (CH). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150/152/154 (≤ 3) M^+ , 135/137/139 (≤ 5), 115/117 (44/12), 99/101 (22/8), 79/100, 77/65.

1,1-Дихлор-2-((1-*E*)-проп-1-ен-1-ил)циклопропан (2б). Бесцветная жидкость. Выход (**2** + **3**) 95%, $T_{\text{кип}} = 48-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 1.20 д (1H, CH_a , $J = 5.3$ Гц), 1.72 д (1H, CH_b , $J = 5.3$ Гц), 1.75 т (3H, CH_3 , $J = 3.1$ Гц), 2.08–2.12 м (1H, CH), 5.28–5.35 м (1H, CH), 5.37 д (1H, CH, $J = 13.7$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), δ_c , м.д.: 18.03 (CH_3), 28.39 (CH), 27.69 (CH_2), 61.09 (C), 126.63 (CH), 130.12 (CH). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150/152/154 (≤ 4) M^+ , 135/137.139 (≤ 5), 115/117 (42/12), 99/101 (20/10), 79/100, 77/72.

цис-1,1-Дихлор-2-винил-3-метилциклопропан (3а). Бесцветная жидкость. Выход (**2** + **3**) 95%, $T_{\text{кип}} = 48-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 1.42 с (1H, CH), 1.35 т (3H, CH_3 , $J = 7.8$ Гц), 2.20–2.30 м (1H, CH), 5.45–5.60 м (2H, CH_2), 5.75 дд (1H, CH, $J = 10, 13$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), δ_c , м.д.: 9.68 (CH_3), 31.90 (CH), 35.91 (CH), 61.09 (C), 120.11 (CH_2), 134.32 (CH). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150/152/154 (≤ 4) M^+ , 135/137/139 (≤ 5), 115/117 (36/12), 99/101 (20/8), 79/100, 77/70.

транс-1,1-Дихлор-2-винил-3-метилциклопропан (3б). Бесцветная жидкость. Выход (**2** + **3**) 95%, $T_{\text{кип}} = 48-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 1.11 д (1H, CH, $J = 10$ Гц), 1.52 т (3H, CH_3 , $J = 6.8$ Гц), 2.20–2.30 м (1H, CH), 5.45–5.60 м (2H, CH_2), 5.75 дд (1H, CH, $J = 10, 13$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), δ_c , м.д.: 9.68 (CH_3), 33.15 (CH), 40.19 (CH), 61.09 (C), 118.29 (CH_2), 134.32 (CH). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150/152/154 (≤ 8) M^+ , 135/137/139 (≤ 8), 115/117 (46/26), 99/101 (22/10), 79/100, 77/72.

Изомеризацию проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Объем реактора 15 см^3 , давление атмосферное, интервал температур от 130 до 280 $^{\circ}\text{C}$. В качестве катализатора изомеризации в работе использован цеолит SAPO-34 (производство Китай), который перед применением активировали в токе водорода при 550 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч. Сырье в количестве 50 мл

(смесь винил-гем-дихлорциклопропана в декане, в объемном соотношении 1 : 2, в пользу декана) подавалось с помощью насоса. Отобранный катализатор осушали свежeproкаленным хлоридом кальция, отфильтровывали соль и удаляли растворитель при слабом вакууме.

По данной методике получен:

4,4-Дихлор-3-метилциклопентен (4). Бесцветная жидкость. Выход 94%, $T_{\text{кип}} = 57\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 1.35 т (3H, CH_3 , $J = 7.0$ Гц), 2.53 д (1H, CH_a , $J = 3.9$ Гц), 2.85 т (1H, CH_b , $J = 3.6$ Гц), 5.56 т (1H, CH, $J = 6$ Гц), 5.88 д (1H, CH, $J = 5.9$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), δ_c , м.д.: 14.99 (CH_3), 53.22 (CH_2), 62.68 (CH_2), 81.16 (C), 124.92 (CH=), 141.06 (C=). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): (150/152/154)/35/16/5 M^+ , (115/117) / (100/34), (77/79)/(89/55), 51/27.

Гидрирование. Катализатор – палладий на угле, Pd/C гранулированный, ТУ 2170-300-29131036-97¹, перед использованием измельчали в ступке, просеивали и хранили в бюксе в эксикаторе. Для гидрирования в реактор загружали расчетное количество предварительно тонко измельченного в ступке катализатора Pd/C, взвешенного на аналитических весах (рисунок). Добавляли 20 мл раствора дихлорциклопропана **2а,б**, **3а,б** в этилацетате с массовой концентрацией 50 г/л. Из генератора водорода 6 при открытом кране 1 и закрытом кране 2 заполняли буферную емкость 7 водородом. Закрыв кран 1 и открыв краны 2–4, при выключенном перемешивающем устройстве 11 и при полностью заполненном жидкостью сосуде 10, продували систему водородом. Затем закрывали последовательно краны 4 и 3 и при открытом кране 5 заполняли цилиндрический сосуд 8 водородом из буферной емкости до нижней отметки, создавая незначительное избыточное давление водяного столба из напорного резервуара 9. Закрывали кран 2, открывали кран 3 и включали перемешивающее устройство, установив заданную скорость перемешивания. За ходом реакции следили по объему поглощенного водорода. Опыт продолжали до заметного снижения скорости поглощения водорода.

По данной методике получены:

1,1-Дихлор-2-пропил-циклопропан (5). Бесцветная жидкость. Выход (**5** + **6**) 95%, $T_{\text{кип}} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 0.95 т (3H, CH_3 , $J = 7$ Гц), 1.20–1.25 м (6H, 3 CH_2), 1.36–1.55 м (1H, CH). ^{13}C ЯМР-спектр, δ_c , м.д.: 15.03 (CH_3), 23.99 (CH_2), 27.06 (CH_2), 31.09 (CH_2), 38.44 (CH), 65.44 (C). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 152/154/156 (7) [M^+], 123/49, 110/66, 75/5, 87/37, 51/100.

цис-1,1-Дихлор-2-метил-3-этилциклопропан (6а). Бесцветная жидкость. Выход (**5** + **6**) 95%, $T_{\text{кип}} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$

¹ Информация о катализаторе представлена на сайте производителя <https://www.kazanorgsintez.ru> [Information about the catalyst is available on the manufacturer's website <https://www.kazanorgsintez.ru>.]

Установка для гидрирования при атмосферном давлении. 1–5 – краны, 6 – генератор водорода, 7 – буферная емкость, 8 – цилиндрический сосуд, 9 – напорный резервуар, 10 – реактор гидрирования, 11 – перемешивающее устройство.

Schematic representation of the installation for hydrogenation at atmospheric pressure. Valves (1–5), hydrogen generator (6), buffer tank (7), cylindrical vessel (8), pressure tank (9), hydrogenation reactor (10), stirring device (11).

(35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 0.90 д (1H, 1 CH, $J=7$ Гц), 1.02 т (3H, CH_3 , $J=5$ Гц), 1.45 т (3H, CH_3 , $J=3$ Гц), 1.61–1.66 м (1H, CH), 1.78–1.83 м (2H, CH_2). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 10.55 (CH_3), 14.09 (CH_3), 19.44 (CH_2), 32.94 (CH), 34.01 (CH), 67.55 (C). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 152/154/156 (9) [M^+], 123/59, 110/30, 75/15, 87/67, 51/100.

транс-1,1-Дихлор-2-метил-3-этилциклопропан (6б). Бесцветная жидкость. Выход (5 + 6) 95%, $T_{\text{кип}} = 54^\circ\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 1.05–1.15 м (1H, CH), 1.02 т (3H, CH_3 , $J=5$ Гц), 1.45 т (3H, CH_3 , $J=3$ Гц), 1.61–1.66 м (1H, CH), 1.78–1.83 м (2H, CH_2). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3), $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 11.01 (CH_3), 15.88 (CH_3), 19.44 (CH_2), 34.71 (CH), 41.39 (CH), 67.67 (C). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 152/154/156 (7) [M^+], 123/49, 110/66, 75/5, 87/37, 51/100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы нашли, что на начальной стадии дихлоркарбенирования по методу Макоши [21] коммерческого пиперилена (соотношение *цис*-**1а** : *транс*-**1б** форм = 1 : 4) карбены присоединяются к неэквивалентным концевым и внутренним двойным C=C-связям с разной скоростью, что приводит к образованию смеси пропенилпроизводных **2а,б** и винилпроизводных **3а,б** в соотношении 1 : 3, соответственно (схема 1). Это связано с тем, что метильный заместитель, находящийся в α -положении, активирует двойную связь по отношению к электрооакцепторному : CCl_2 -карбену. Отметим, что в изопрене 2,2-дизамещенная двойная связь на порядок активнее незамещенной [19].

Наблюдаемое соотношение стереоизомеров **2а** : **2б** = 1 : 4 совпадает с содержанием *цис*- и *транс*-форм

Схема 1. Карбенирование пиперилена **1а,б**.
Scheme 1. Carbenation of piperylene **1а,б**.

в исходном диене **1a,b**. Присоединение дихлоркарбена по замещенной двойной связи протекает нестереоселективно, и изомеры **3a,b** образуются в близких количествах (**3a** : **3b** = 1 : 1.5).

Термокаталитическую изомеризацию (схема 2) полученных алкенил-гем-дихлорциклопропанов **2a,b** и **3a,b** проводили при температуре 230 °С по описанной ранее методике [22] с использованием промышленно доступного цеолита SAPO-34 [23].

В результате реакции получен 4,4-дихлор-3-метилциклопентен **4** с выходом более 90%. Его образование происходит за счет раскрытия на катализаторе 3-х-звенного цикла по связям C¹–C³ карбоцикла. В продуктах реакции не обнаружены соединения, образующиеся в результате разрушения цикла по C²–C³ углеродным связям.

Гидрирование (схема 3) алкенил-гем-дихлорциклопропанов **2a,b** и **3a,b** осуществляли на промышленном катализаторе Pd/C [24, 25] при температуре 22–24 °С и атмосферном давлении в течение 3.5–4 ч.

В этих условиях достигался количественный выход пропил-гем-дихлорциклопропана **5** и *цис*-**6a**, *транс*-2-метил-3-этил-гем-дихлорциклопропанов **6b**. Соотношение последних соответствует стартовому содержанию в исходной смеси винилпроизводных (**6a** : **6b** = **3a** : **3b** = 1 : 1.5).

Методом конкурентной кинетики [26] (конверсия не более 30%) была определена относительная реакционная способность пропенил- **2a,b** и винилпроизводных **3a,b** в реакции гидрирования. В изученных условиях², судя по скорости накопления продуктов **5** и **6a,b**, винилпроизводные **3a,b** в 2 раза активнее пропениловых **2a,b**.

Состав полученных продуктов **2a,b**, **3a,b** и **5**, **6a,b** и выделенного индивидуального соединения **4** установили методами ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

¹H ЯМР-спектр смеси продуктов карбенирования **2a,b** и **3a,b** характеризует наличие сигналов кратной связи протонов при C⁴ и C⁵ углеродных атомах. Для молекулы **2a** протон при C⁴ атоме углерода проявляется

Схема 2. Изомеризация алкенил-гем-дихлорциклопропанов **2a,b** и **3a,b**.
Scheme 2. Isomerization of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes **2a,b** and **3a,b**.

Схема 3. Восстановление алкенил-гем-дихлорциклопропанов **2a,b** и **3a,b**.
Scheme 3. Reduction of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes **2a,b** and **3a,b**.

² Стартовое соотношение **2a,b** : **3a,b** = 1 : 3 [The starting ratio **2a,b** : **3a,b** = 1 : 3.]

триплетом при 5.15 м.д. ($^3J = 6$ Гц), при C^5 углеродном атоме – мультиплетом в области 5.20–5.25 м.д., что характерно для *цис*-изомера. Тогда как для *транс*-**2б** изомера сигнал протона при δC^4 углеродном атоме проявляется при 5.28–5.35 м.д., а при C^5 – дублетом в области 5.37 м.д. ($^3J = 13.7$ Гц), что подтверждает *транс*-конфигурацию двойной связи. В смеси соединений **3а** и **3б** аналогичные сигналы протонов при C^4 и C^5 углеродных атомах резонируют одинаково дублет дублетами при 5.75 м.д. ($^3J = 10$ и 13 Гц) и мультиплетом при 5.45–5.60 м.д. Протоны циклопропанового кольца C^2 углеродного атома для *цис*-**2а** и *транс*-**2б** изомеров проявляются одинаково двумя дублетами при 1.20 м.д. ($^2J = 5.3$ Гц) и 1.72 м.д. ($^2J = 5.3$ Гц). Аналогичный сигнал протона при C^2 атоме углерода молекул **3а** и **3б** регистрируется одинаково мультиплетом при 2.20–2.30 м.д. Протон при C^3 углеродном атоме для соединения **3а** проявляется в виде синглета при 1.42 м.д., что указывает на его *цис*-расположение, а для соединения **3б** – в сильном поле дублетом при 1.11 м.д. ($^3J = 10$ Гц), что характерно для *транс*-конфигурации протона.

В 1H ЯМР-спектре смеси продуктов гидрирования **5** и **6а,б** наличие пропил-*гем*-дихлорциклопропана **5** характеризует триплет сигнала метильной группы в сильной области при 0.95 м.д. ($^3J = 7$ Гц) и мультиплет сигналов двух метиленовых групп пропильного фрагмента в области 1.20–1.25 м.д. Для геометрических изомеров **6а,б** отличительным является наличие сигналов протонов при C^3 углеродном атоме, сопряженного с этильной группой. Так, для *цис*-1,1-дихлор-2-метил-3-этилциклопропана **6а** сигнал протона при C^3 углеродном атоме циклопропана проявляется дублетом в сильной области 0.90 м.д. ($^3J = 7$ Гц), тогда как для *транс*-1,1-дихлор-2-метил-3-этилциклопропана **6б** аналогичный сигнал проявляется мультиплетом в более слабой области 1.05–1.10 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C смеси алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов **2а,б** и **3а,б** общим является сигнал C^1 атома углерода при 61.09 м.д. Для *цис*-**2а** изомера C^4 и C^5 углеродные атомы двойной связи регистрируются в области 126.11 и 128.97 м.д., соответственно, а для *транс*-**2б** изомера проявляются в более слабом

поле 126.63 и 130.12 м.д., соответственно. Наличие сильнополюсных сигналов углеродов C^2 и C^3 (31.90 и 35.91 м.д.) циклопропанового кольца для соединения **3а** подтверждает *цис*-конфигурацию, тогда как слабополюсные сигналы C^2 и C^3 (33.15 и 40.19 м.д.) молекулы **3б** характеризуют *транс*-ориентацию изомера.

В спектрах ЯМР ^{13}C смеси алкилпроизводных **5** и **6а,б** характеристичными являются сигналы атомов углерода C^1 в области 65–67 м.д. Для 1,1-дихлор-2-пропилциклопропана **5** метильная группа проявляется при 15.03 м.д., в молекулах **6а,б** – в более сильном поле при 10.55 и 11.01 м.д., соответственно. Наличие сигналов C^2 и C^3 углеродов в области 32.94 и 34.01 м.д. циклопропанового кольца для соединения **6а** подтверждают *цис*-конфигурацию. Для молекулы **3б** сигналы C^2 и C^3 атомов при 34.71 и 41.39 м.д., находящиеся в слабом поле, указывают на *транс*-конфигурацию изомера.

Для смеси *гем*-дихлорциклопропанов **2а,б** и **3а,б** диссоциативная ионизация протекает несколькими путями: молекула распадается на дихлорциклопропановый фрагмент и заместитель или молекула теряет атомы хлора, но основной углеродный скелет сохраняется.

В таблице представлены значения массы осколочного иона m и относительной интенсивности пиков ионов e (% от максимального) для соединений **2а,б** и **3а,б**.

Диссоциативная ионизация для *гем*-дихлорциклопропанов **6** и **7а,б**, так же как и для алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов **2а,б** и **3а,б**, протекает несколькими путями: молекула распадается на дихлорциклопропановый фрагмент и заместитель R, либо молекула теряет атомы хлора с сохранением углеродного скелета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что дихлоркарбенирование пиперилена с количественным выходом по методу Макоши протекает с образованием *цис*-, *транс*-1,1-дихлор-2-(проп-1-ен-1-ил)-циклопропанов и *цис*-, *транс*-1,1-дихлор-2-винил-3-метилциклопропанов. При гидрировании полученных

Значения массы осколочного иона m и относительной интенсивности пиков ионов e (% от максимального) для соединений **2а,б** и **3а,б**

Values of fission ion mass m and relative intensity of ion peaks e (% of maximum) for compounds **2а,б** and **3а,б**

Соединение Compound	m/e (%)					
	$M+150/152/154$	79	77	115/117	99/101	135/137/139
2а / 2а	≤ 3	100	65	44/12	22/8	≤ 5
2б / 2б	≤ 4		72	42/12	20/10	≤ 5
3а / 3а	≤ 4		70	36/12	20/8	
3б / 3б	≤ 8		72	46/26	22/10	≤ 8

изомерных алкенил-гем-дихлорциклопропанов на палладиевом катализаторе (Pd/C) с высоким выходом образуются 1,1-дихлор-2-пропилциклопропан и *цис*-, *транс*-1,1-дихлор-2-метил-3-этилциклопропаны. *Цис*-, *транс*-1,1-дихлор-2-(проп-1-ен-1-ил)циклопропаны и *цис*-, *транс*-1,1-дихлор-2-винил-3-метилциклопропаны при термокаталитической изомеризации в присутствии цеолита SAPO-34 переходят в 4,4-дихлор-3-метилциклопентен с выходом более 90%.

Финансовая поддержка

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук по № МК-1689.2020.3.

Financial support

This research was carried out with the financial support of the grant of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists—candidates of sciences and doctors of sciences under No. MK-1689.2020.3.

Вклад авторов

А.И. Мусин – проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи;

Г.З. Раскильдина – сбор и обработка материала, статистическая обработка;

Ю.Г. Борисова – сбор и обработка материала, написание текста статьи;

Р.У. Рабаев – консультация по вопросам проведения отдельных этапов исследования;

Р.Р. Даминев – консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования;

С.С. Злотский – разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Authors' contribution

A.I. Musin – conducting research, literature analysis;

Y.G. Borisova – collection and processing of the material, writing the text of the article;

G.Z. Raskil'dina – collection and processing of the material, statistical processing;

R.U. Rabaev – consultation on conducting individual stages of the study;

R.R. Daminev – consultation on planning, methodology and implementation of the study;

S.S. Zlotskii – development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т.С., Аверина Е.Б., Яшин Н.В., Седенкова К.Н. Химия циклопропановых соединений: достижения и перспективы. Органическая химия в работах Н.С. Зефирова: сборник обзоров. Уфа: Гилем; 2012. С. 31-71.
2. Ebner C., Carreira E.M. Cyclopropanation strategies in recent total syntheses. *Chem. Rev.* 2017;117:11651-11679. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00798>
3. Batista G.M.F., De Castro P.P., Carpanez A.G., Horta B.A.C., Amarante G.W. Gem-Dichlorocyclopropanation of dicarbonyl derivatives. *Chem. Eur. J.* 2019;25(72):16555-16563. <https://doi.org/10.1002/chem.201904149>
4. Stanislawski P.C., Willis A.C., Banwell M.G. Gem-dihalocyclopropanes as building blocks in natural-product synthesis: enantioselective total syntheses of *ent*-erythramine and 3-*epi*-erythramine. *Chem. Asian J.* 2007;2:1127-1136. <https://doi.org/10.1002/asia.200700155>
5. Liu L.J., Kim E., Hong J.H. Synthesis of novel 6'-spirocyclopropyl-5'-norcarbocyclic adenosine phosphonic acid analogues as potent anti-hiv agents. *Nucleos. Nucleot.* 2011;30(10):784-797. <https://doi.org/10.1080/15257770.2011.602656>
6. Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. Recent advances the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* 2015;13(33):8780-8802. <https://doi.org/10.1039/C5OB01088H>
7. Kailania M.H., Al-Bakrib A.G., Saadeha H., Al-Hiari Y.M. Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane-*cis*-dicarbamates and comparison to their alkane and *cis*-alkene analogs. *Jordan Journal of Chemistry.* 2012;7(3):239-252.

REFERENCES

1. Kuznetsova T.S., Averina E.B., Yashin N.V., Sedenkova K.N. *Khimiya tsiklopropanovykh soedinenii: dostizheniya i perspektivy. Organicheskaya khimiya v rabotakh N.S. Zefirova: sbornik obzorov* (Chemistry of cyclopropane compounds: achievements and prospects. In: Organic chemistry in the works of N.S. Zefirov: collection of reviews). Ufa: Gilem; 2012. P. 31-71 (in Russ.).
2. Ebner C., Carreira E.M. Cyclopropanation strategies in recent total syntheses. *Chem. Rev.* 2017;117:11651-11679. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00798>
3. Batista G.M.F., De Castro P.P., Carpanez A.G., Horta B.A.C., Amarante G.W. Gem-Dichlorocyclopropanation of dicarbonyl derivatives. *Chem. Eur. J.* 2019;25(72):16555-16563. <https://doi.org/10.1002/chem.201904149>
4. Stanislawski P.C., Willis A.C., Banwell M.G. Gem-dihalocyclopropanes as building blocks in natural-product synthesis: enantioselective total syntheses of *ent*-erythramine and 3-*epi*-erythramine. *Chem. Asian J.* 2007;2:1127-1136. <https://doi.org/10.1002/asia.200700155>
5. Liu L.J., Kim E., Hong J.H. Synthesis of novel 6'-spirocyclopropyl-5'-norcarbocyclic adenosine phosphonic acid analogues as potent anti-hiv agents. *Nucleos. Nucleot.* 2011;30(10):784-797. <https://doi.org/10.1080/15257770.2011.602656>
6. Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* 2015;13(33):8780-8802. <https://doi.org/10.1039/C5OB01088H>

8. Harvey J.E., Hewitt R.J., Moore P.W., Somarathne K.K. Reactions of 1,2-cyclopropyl carbohydrates. *Pure Appl. Chem.* 2014;86(9):1377-1399.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-0403>
9. Fedorynski M. Syntheses of *gem*-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis. *Chem. Rev.* 2003;103(4):1099-1132.
<https://doi.org/10.1021/cr0100087>
10. Dolbier Jr.W.R., Battiste M.A. Structure synthesis, and chemical reactions of fluorinated cyclopropanes and cyclopropenes. *Chem. Rev.* 2003;103(4):1071-1098.
<https://doi.org/10.1021/cr010023b>
11. Le N.N.T., Klinkerch E.J., Thamattoor D.M. Stereochemistry of dichlorocarbene addition to alkenes: A Collaborative, Discovery-Based Experiment for the Organic Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.* 2019;96(8):1727-1730.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00758>
12. Komissarova N.G., Belenkova N.G., Shitikova O.V., Spirikhin L.V., Yunusov M.S. Cyclopropanation of betulin and its diacetate with dihalocarbenes. *Russ. J. Org. Chem.* 2004;40(10):1462-1468.
<https://doi.org/10.1007/s11178-005-0041-1>
13. Merrer D.C., Doubleday C. Dynamic control of dichlorocarbene addition to cyclopropene. *J. Phys. Org. Chem.* 2011;24(10):947-951.
<https://doi.org/10.1002/poc.1883>
14. Lenhardt J.M., Black A.L., Craig S.L. *Gem*-dichlorocyclopropanes as abundant and efficient mechanophores in polybutadiene copolymers under mechanical stress. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131(31):10818-10819.
<https://doi.org/10.1021/ja9036548>
15. Mahdavi H., Amirsadeghi M. Kinetic study of dichlorocarbene addition to olefins via a quaternized highly branched polyacrylamide as a new multi-site phase transfer catalyst. *Iran. Polym. J.* 2012;21:641-649.
<https://doi.org/10.1007/s13726-012-0070-x>
16. Макоша М., Федорыньски М. Межфазный катализ в химии дихлоркарбена: основные принципы и характерные особенности. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2011;11:2101-2101.
17. Вихарева И.Н., Шавшукова С.Ю., Удалова Е.А. Реакции циклизации с использованием микроволнового излучения. *Баш. хим. журнал.* 2009;16(3):34-39.
18. Gordeev E.G., Shkulipa A.Yu., Kirilin A.D. Reactions of dichlorocarbene, dichlorosilylene, and dichlorogermylene with carboranes(12). A theoretical study. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014;84(7):1330-1338.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214070147>
19. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. Дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводородов. *Нефтехимия.* 2017;57(2):220-225.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117020149>
20. Арбузова Т.В., Хамидуллина А.Р., Злотский С.С. Синтезы на основе винил-*гем*-дихлорциклопропанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007;50(6):15-17.
21. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир; 1987. 485 с.
22. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Давлетшин А.Р., Злотский С.С. Каталитическая изомеризация замещенных винилциклопропанов. *ДАН.* 2019;487(3):266-269.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524873266-269>
23. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Соколова С.В., Мурашева О.П. Получение этилена и пропилена из природного газа через промежуточный синтез хлористого метила и последующий его каталитический пиролиз. *Катализ в промышленности.* 2012;3:15a-20.
7. Kailania M.H., Al-Bakrib A.G., Saadeha H., Al-Hiari Y.M. Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane-*cis*-dicarbamates and comparison to their alkane and *cis*-alkene analogs. *Jordan Journal of Chemistry.* 2012;7(3):239-252.
8. Harvey J.E., Hewitt R.J., Moore P.W., Somarathne K.K. Reactions of 1,2-cyclopropyl carbohydrates. *Pure Appl. Chem.* 2014;86(9):1377-1399.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-0403>
9. Fedorynski M. Syntheses of *gem*-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis. *Chem. Rev.* 2003;103(4):1099-1132.
<https://doi.org/10.1021/cr0100087>
10. Dolbier Jr.W.R., Battiste M.A. Structure synthesis, and chemical reactions of fluorinated cyclopropanes and cyclopropenes. *Chem. Rev.* 2003;103(4):1071-1098.
<https://doi.org/10.1021/cr010023b>
11. Le N.N.T., Klinkerch E.J., Thamattoor D.M. Stereochemistry of dichlorocarbene addition to alkenes: A Collaborative, Discovery-Based Experiment for the Organic Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.* 2019;96(8):1727-1730.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00758>
12. Komissarova N.G., Belenkova N.G., Shitikova O.V., Spirikhin L.V., Yunusov M.S. Cyclopropanation of betulin and its diacetate with dihalocarbenes. *Russ. J. Org. Chem.* 2004;40(10):1462-1468.
<https://doi.org/10.1007/s11178-005-0041-1>
13. Merrer D.C., Doubleday C. Dynamic control of dichlorocarbene addition to cyclopropene. *J. Phys. Org. Chem.* 2011;24(10):947-951.
<https://doi.org/10.1002/poc.1883>
14. Lenhardt J.M., Black A.L., Craig S.L. *Gem*-dichlorocyclopropanes as abundant and efficient mechanophores in polybutadiene copolymers under mechanical stress. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131(31):10818-10819.
<https://doi.org/10.1021/ja9036548>
15. Mahdavi H., Amirsadeghi M. Kinetic study of dichlorocarbene addition to olefins via a quaternized highly branched polyacrylamide as a new multi-site phase transfer catalyst. *Iran. Polym. J.* 2012;21:641-649.
<https://doi.org/10.1007/s13726-012-0070-x>
16. Makosha M., Fedoryński M. Phase transfer catalysis in dichlorocarbene chemistry: basic principles and specific features. *Rus. Chem. Bul.* 2011;60(11):2141-2146.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0332-3>
17. Vikhareva I.N., Shavshukova S.Yu., Udalova E.A. Cyclization reactions using microwave radiation. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal.* 2009;16(3):34-39 (in Russ.).
18. Gordeev E.G., Shkulipa A.Yu., Kirilin A.D. Reactions of dichlorocarbene, dichlorosilylene, and dichlorogermylene with carboranes(12). A theoretical study. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014;84(7):1330-1338.
<https://doi.org/10.1134/S1070363214070147>
19. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S. Dichlorocarbenation of conjugated diene hydrocarbons. *Neftekhimiya = Pet. Chem.* 2017;57:278-283.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117020219>
20. Arbuzova T.V., Khamidullina A.R., Zlotsky S.S. Syntheses based on vinyl-*gem*-dichlorocyclopropanes. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007;50(6):15-17 (in Russ.).
21. Demlov E., Demlov Z. *Mezhfaznyi kataliz* (Interphase catalysis). Moscow: Mir; 1987. 485 p. (in Russ.).

24. Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions. *Platinum Metals Rev.* 2011;55(3):154-169.
<https://doi.org/10.1595/147106711X577274>
25. Ilyin S.O., Petrukhina N.N., Kostyuk A.V., Filatova M.P., Antonov S.V., Maksimov A.L., Dzhabarov E.G. Hydrogenation of indene-coumarone resin on palladium catalysts for use in polymer adhesives *Russ. J. Appl. Chem.* 2019;92(8):1143-1152.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080135>
26. Brusentsova E.A., Zlatskii S.S., Kutepov B.I., Khazipova A.N. Relative activity of alkenyl-gem-dichlorocyclopropanes in the reactions of hydrogenation and alkylation. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009;82(6):1029-1032.
<https://doi.org/10.1134/S1070427209060196>
22. Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Davletshin A.R., *et al.* Catalytic Isomerization of substituted vinylcyclopropanes. *Doklady Akademii Nauk = Doklady Chemistry.* 2019;487(1):192-194.
<https://doi.org/10.1134/S0012500819070115>
23. Treger Y.A., Rozanov V.N., Sokolova S.V., Murasheva O.P. Proceeding of ethylene and propylene from natural gas via the intermediate synthesis of methyl chloride and its subsequent catalytic pyrolysis. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry.* 2012;3:15a-20 (in Russ.).
24. Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions. *Platinum Metals Rev.* 2011;55(3):154-169.
<https://doi.org/10.1595/147106711X577274>
25. Ilyin S.O., Petrukhina N.N., Kostyuk A.V., Filatova M.P., Antonov S.V., Maksimov A.L., Dzhabarov E.G. Hydrogenation of indene-coumarone resin on palladium catalysts for use in polymer adhesives. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019;92(8):1143-1152.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080135>
26. Brusentsova E.A., Zlatskii S.S., Kutepov B.I., Khazipova A.N. Relative activity of alkenyl-gem-dichlorocyclopropanes in the reactions of hydrogenation and alkylation. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009;82(6):1029-1032.
<https://doi.org/10.1134/S1070427209060196>

Об авторах:

Мусин Айрат Ильдарович, аспирант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал в г. Стерлитамак (453118, Россия, г. Стерлитамак, пр-т Октября, д. 2). E-mail: musin_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

Борисова Юлианна Геннадьевна, кандидат химических наук, преподаватель кафедры общей, аналитической и прикладной химии, филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал в г. Стерлитамак (453118, Россия, г. Стерлитамак, пр-т Октября, д. 2). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. ResearcherID P-9744-2017, Scopus Author ID 56526865000, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: graskildina444@mail.ru. ResearcherID F-1619-2017, Scopus Author ID 56069888400, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Рабаев Руслан Уралович, кандидат технических наук, проректор по инновационной и научной работе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nauka_ugntu@mail.ru. Scopus Author ID 57207916610.

Даминев Рустем Рифович, доктор технических наук, профессор, директор филиала в г. Стерлитамак ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал в г. Стерлитамак (453118, Россия, г. Стерлитамак, Октября пр-т, д. 2). E-mail: daminew@mail.ru. Scopus Author ID 15026168000. <https://orcid.org/0000-0001-8673-5240>

Злотский Семен Соломонович, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nocturne@mail.ru. ResearcherID W-6564-2018, Scopus Author ID 6701508202, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

About the authors:

Airat I. Musin, Postgraduate Student, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak (2, Oktyabrya pr., Sterlitamak, 453118, Russia). E-mail: musin_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

Yulianna G. Borisova, Cand. of Sci. (Chemistry), Teacher, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak (2, Oktyabrya pr., Sterlitamak, 453118, Russia). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. ResearcherID P-9744-2017, Scopus Author ID 56526865000, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Gul'nara Z. Raskil'dina, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: graskildina444@mail.ru. ResearcherID F-1619-2017, Scopus Author ID 56069888400, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Ruslan U. Rabaev, Cand. of Sci. (Engineering), Vice Rector for Innovation and Scientific Work, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nauka_ugntu@mail.ru. Scopus Author ID 57207916610.

Rustem R. Daminev, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Director of Branch in Sterlitamak, Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak (2, Oktyabrya pr., Sterlitamak, 453118, Russia). E-mail: daminev@mail.ru. Scopus Author ID 15026168000, <https://orcid.org/0000-0001-8673-5240>

Simon S. Zlotskii, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. ResearcherID W-6564-2018, Scopus Author ID 6701508202, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

*Поступила: 10.08.2020; получена после доработки: 24.08.2020; принята к опубликованию: 13.09.2020.
The article was submitted: August 10, 2020; approved after reviewing: August 24, 2020; accepted for publication: September 13, 2020.*