

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 547.464.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-104-110>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Дихлоркарбенирование полярных олефинов в условиях микроволнового излучения

Ю.Г. Борисова[✉], А.И. Мусин, Р.М. Султанова, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Аннотация

Цели. Оценить влияние и эффективность использования микроволнового излучения на дихлоркарбенирование полярных олефинов; определить условия (продолжительность реакции и температуру проведения процесса), при которых достигается максимальный выход целевых гем-дихлорциклооптанов.

Методы. Целевые соединения были получены классическими методами органического синтеза — ацетализацией полиолов и дихлоркарбенированием непредельных соединений. Гем-дихлорциклооптаны были получены методом микроволновой активации с помощью микроволновой системы для проведения органических синтезов «Sineo» (Китай). Для определения качественного и количественного состава реакционных масс использовались газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000»), масс-спектроскопия (на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (на приборе «BrukerAM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

Результаты. В условиях микроволнового излучения при 25°C за 2 ч с максимальным выходом (92–98%) получены целевые замещенные гем-дихлорциклооптаны: 2-(2,2-дихлор-3-метилциклоопипил)-1,3-диоксолан, 2-(2,2-дихлор-3-фенилциклоопипил)-1,3-диоксолан, 8,8-дихлоро-4-изопропил-3,5-диоксабициклооктан, диэтил-2,2-дихлоро-3-фенилциклоопран-1,1-дикарбоксилат и диэтил-2,2-дихлоро-3-изопропилциклоопран-1,1-дикарбоксилат.

Выводы. В предложенных условиях использование метода микроволновой активации при дихлоркарбенировании двойных C=C связей, содержащих полярные заместители, позволяет существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых гем-дихлорциклооптанов.

Ключевые слова

дихлоркарбенирование, метод Макоши, микроволновое излучение, олефины, межфазный катализ

Поступила: 07.07.2023

Доработана: 01.09.2023

Принята в печать: 11.03.2024

Для цитирования

Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Султанова Р.М., Злотский С.С. Дихлоркарбенирование полярных олефинов в условиях микроволнового излучения. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):104–110. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-104-110>

RESEARCH ARTICLE

Dichlorocarbenation of polar olefins in conditions of microwave irradiation

Yulianna G. Borisova[✉], Airat I. Musin, Rimma M. Sultanova, Simon S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

[✉] Corresponding author; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Abstract

Objectives. To evaluate the influence and efficiency of using microwave irradiation on the dichlorocarbenation of polar olefins. To determine the conditions (reaction time and process temperature) under which the maximum yield of target *gem*-dichlorocyclopropanes is achieved.

Methods. The target compounds were obtained by classical methods of organic synthesis—acetalization of polyols and dichlorocarbenation of unsaturated compounds. The preparation of *gem*-dichlorocyclopropanes was carried out using the microwave activation method on a Sineo device (microwave system for organic synthesis, made in China). In order to determine the qualitative and quantitative composition of the reaction masses, gas–liquid chromatography (using the Kristall 2000 hardware complex), mass-spectroscopy (using Chromatek-Kristall 5000M device with NIST 2012), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (using Bruker AM-500 device with operating frequencies of 500 and 125 MHz) were carried out.

Results. Under microwave irradiation at 25°C for 2 h with the maximum yield (92–98%), the target substituted *gem*-dichlorocyclopropanes were obtained: 2-(2,2-dichloro-3-methylcyclopropyl)-1,3-dioxolane, 2-(2,2-dichloro-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolane, 8,8-dichloro-4-isopropyl-3,5-dioxabicyclooctane, diethyl-2,2-dichloro-3-phenylcyclopropane-1,1-dicarboxylate, and diethyl-2,2-dichloro-3-isopropylcyclopropane-1,1-dicarboxylate.

Conclusions. Under the conditions herein proposed, the use of the microwave stimulation method in the dichlorocarbenation of double C=C bonds containing polar substituents allows the reduce the temperature and reaction time to be significantly reduced, and the yield of target *gem*-dichlorocyclopropanes to be increased.

Keywords

dichlorocarbenation, Mokosh method, microwave radiation, olefins, phase transfer catalysis

Submitted: 07.07.2023

Revised: 01.09.2023

Accepted: 11.03.2024

For citation

Borisova Yu.G., Musin A.I., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Dichlorocarbenation of polar olefins in conditions of microwave irradiation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):104–110. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-104-110>

ВВЕДЕНИЕ

Полифункциональные *гем*-дихлорциклоалканы находят применение в синтезе малотоннажных продуктов, реагентов и биологически активных соединений [1–5]. Кроме того, молекулы, содержащие *гем*-дихлорциклоалкановый фрагмент, являются важными промежуточными соединениями, которые могут быть модифицированы в более сложные структуры, проявляющие разнообразные свойства [6]. Основным методом получения соединений этого класса является дихлоркарбенирование двойных C=C связей по методу Макоши [7–10].

Цель работы — определить влияние микроволнового излучения (МВИ) на присоединение дихлоркарбена по кратным связям, поскольку известно, что в этих условиях высокий выход может быть достигнут за короткое время [11].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа — 20 мин, температура источника ионов — 260°C, температура переходной линии — 300°C, диапазон сканирования — 30–300 Да, давление — 37–43 мТорр, газ-носитель — гелий, скорость нагрева — 20 град/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом, 70 эВ. 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; растворитель — CDCl_3 , страна происхождения — Россия. Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц.

Базовая методика дихлоркарбенирования в термических условиях представлена в статье [9].

Синтез соединений 2а-в и 4а,б в условиях микроволнового излучения

Смесь 0.01 моль олефина 2-[(*E*)-проп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолана **1а** [9], 2-[(*E*)-2-фенилвинил]-1,3-диоксолана **1б** [12], 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина **1в** [13], диэтил-(2-метилпропилиден)-малоната **3а** [13], диэтилбензилиденмалоната **3б** [14], 30 мл хлороформа, 32 г 50% раствора гидроксида натрия и 1% по массе триэтилбензиламмоний хлорида перемешивали в условиях МВИ при заданной температуре (контроль за ходом реакции по данным газожидкостной хроматографии). По окончанию реакции реакционную смесь отмывали водой, экстрагировали хлороформом (страна происхождения — Россия), осушали хлоридом кальция (страна происхождения — Россия) и упаривали. Целевые соединения выделяли вакуумной перегонкой.

2-(2,2-Дихлор-3-метилциклооптил)-1,3-диоксолан (2а). Бесцветная жидкость. Температура кипения $T_{\text{кип.}} = 98\text{--}99^{\circ}\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 78%. Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): 195/197/199 [M^+], (0.37/0.25/0.04), 123/125/127 (2.44/1.98/0.31), 109/111/113 (1.33/0.75/0.15), 75/77 (5.95/1.65), 73 (100), 45 (45), 43 (5.6), 39 (11.44). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [9].

2-(2,2-Дихлор-3-фенилциклооптил)-1,3-диоксолан (2б). Выход 92%. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 103\text{--}104^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [15]. Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): 260 (1) [M^+], 252 (2), 219 (4), 147 (12), 114 (20), 101 (8), 77 (10), 73 (96), 63 (5), 46 (30).

8,8-Дихлоро-4-изопропил-3,5-диоксабициклооктан (2в). Выход 98%. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 103\text{--}104^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [16]. Масс-спектр m/z , ($I_{\text{отн.}}$, %): (188/190)/(20/7), (77/75)/(100/35), (109/111)/(45/17), (51/53)/(80/30).

Диэтил-2,2-дихлоро-3-фенилциклооптан-1,1-дикарбоксилат (4а). Выход 92%. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 154\text{--}155^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.36 т (3Н, CH_3 , 3J 7.0), 3.45 с (CH_3), 3.89 к (2Н, CH_2 , 3J 6.9), 7.20–7.40 (Ph-). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 15.30 (CH_3), 43.34 (CH), 52.00 (C), 62.49 (CH_2), 74.12 (C), 127.16–131.61 (Ph-), 162.02 (C=O).

Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [14].

Диэтил-2,2-дихлоро-3-изопропилциклооптан-1,1-дикарбоксилат (4б). Выход 92%. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 154\text{--}155^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.32 т (3Н, CH_3 , 3J 7.1), 3.45 с (1Н, CH , 3J 7.1), 3.48 с (3Н, CH_3), 4.32 к (4Н, CH_2 , 3J 7.2), 7.40–7.49 (Ph-). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.33 (CH_3), 46.73 (CH), 55.92 (C), 58.45 (CH_3), 65.48 (CH_2), 78.10 (C), 127.15–130.61 (Ph-), 201.08 (C=O). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дихлоркарбенирование циклических ацеталей непредельных альдегидов **1а,б** в условиях микроволнового излучения позволило с количественным выходом получить *гем*-дихлорциклооптаны **2а,б** при комнатной температуре (25°C) за 1–2 ч (схема 1).

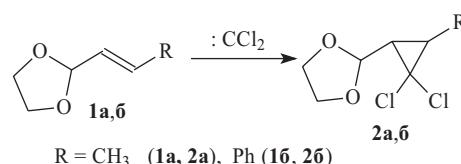


Схема 1. Дихлоркарбенирование циклических ацеталей непредельных альдегидов

Scheme 1. Dichlorocarbonylation of cyclic acetals of unsaturated aldehydes

Для достижения аналогичных результатов в условиях термического нагрева (40°C) потребовалось 4–5 ч (табл. 1). Отметим, что при изученных условиях *транс*-**1а,б** образуют *транс*-*гем*-дихлорциклооптаны **2а,б**.

Успешным оказалось использование МВИ для дихлоркарбенирования эндоциклической C=C связи в 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепине **1в** (схема 2).

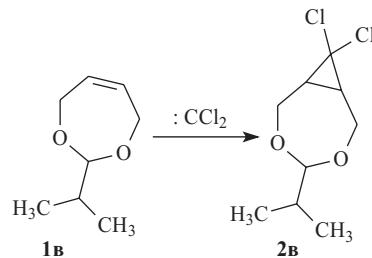


Схема 2. Дихлоркарбенирование 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина

Scheme 2. Dichlorocarbonylation of 2-isopropyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepine

Таблица 1. Условия синтеза и выход продуктов дихлоркарбенирования соединений **2а-в**

Table 1. Synthesis conditions and yield of dichlorocarbenation products of compounds **2а-с**

№	Исходные соединения Initial compounds	Условие проведения реакции Reaction conditions		Продукт реакции Reaction products	Выход, % Yield, %	Тип нагрева Heating method
		T, °C	Время реакции, ч Reaction time, h			
1	1а 1а	40	4	2а 1а	35	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		40	
		25	1		55	МВИ MWR
		25	2		92	
2	1б 1б	40	4	2б 2б	70	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		90	
		25	1		70	МВИ MWR
		25	2		98	
3	1в 1в	40	4	2в 2в	70	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		93	
		25	1		60	МВИ MWR
		25	2		98	

* MWR — microwave radiation.

Соответствующий бициклический продукт **2в** получен при комнатной температуре за 2 ч с количественным выходом, тогда как при термическом нагреве (40°C) для этого потребовалось 5 ч (табл. 1).

При дихлоркарбенировании в условиях МВИ оказалось, что эндоциклическая двойная C=C связь в 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепине **1в** в 2 раза активнее экзоциклической двойной C=C связи в 1,3-диоксолане **1а** (метод конкурентных реакций, конверсии исходных олефинов **1а,в** не более 30%).

1,1,2-Тризамещенные двойные C=C связи в арил- и алкилиденмалонатах **3а,б**, полученных по методике [15], в термических условиях проявляют низкую активность по отношению к дихлоркарбену (схема 3).

Выход фенилзамещенного гем-дихлорцикло-пропана **4а** при использовании термического нагрева (40°C) за 5 ч не более ≤5%, при повышении температуры наблюдается разрушение эфирных групп и интенсивное осмоление. При использовании МВИ

при 25°C за 5 ч удалось получить соответствующий 1,1,2-тризамещенный гем-дихлорциклогексан **4а** с выходом 40% (табл. 2).

Более активным в реакции дихлоркарбенирования оказался изопропилиденмалонат **3б**. В термических условиях (40°C, 5 ч) целевой продукт **4б** образуется с выходом 30%, тогда при использовании МВИ (25°C, 2 ч) происходит количественное образование продукта (табл. 2).

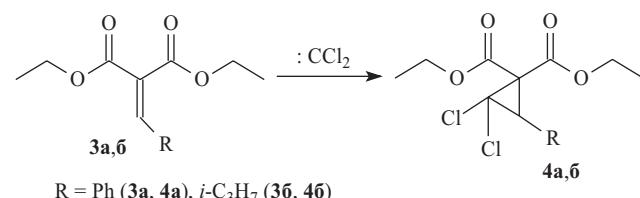


Схема 3. Дихлоркарбенирование арил- и алкилиденмалонатов **3а,б**

Scheme 3. Dichlorocarbonylation of aryl- and alkylidene malonates **3а,б**

Таблица 2. Условия синтеза и выход продуктов дихлоркарбенирования соединений 4a, б

Table 2. Synthesis conditions and yield of dichlorocarbenation products of compounds 4a, b

№	Исходные соединения Initial compounds	Условие проведения реакции Reaction conditions		Продукт реакции Reaction products	Выход, % Yield, %	Тип нагрева Heating method
		T, °C	Время реакции, ч Reaction time, h			
1	3a	40	4	4a	≤1	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		≤3	
	3a	25	1	4a	28	МВИ MWR
		25	2		40	
2	3b	40	4	4b	25	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		30	
	3b	25	1	4b	70	МВИ MWR
		25	2		98	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из полученных результатов следует, что использование МВИ при дихлоркарбенировании двойных C=C связей, содержащих полярные заместители, позволяет существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых гем-дихлорцикло-пропанов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках программы «Приоритет 2023».

Acknowledgments

The study was carried out under the Priority 2023 program.

Вклад авторов

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

А.И. Мусин — проведение исследований.

Р.М. Султанова — консультации по вопросам планирования.

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

Authors' contributions

Yu.G. Borisova — collecting and processing the material, writing the text of the article.

A.I. Musin — conducting research.

R.M. Sultanova — planning consultations.

S.S. Zlotskii — conceptualization of the research paper, 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. 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 J. Chem.* 2012;7(3):239–252.
2. Ziyat H., Ait Itto M.Y., Ait Ali M., Karim A., Riahi A., Daran J.C. Stereochemistry of two new polyfunctionalized *gem*-dihalocyclopropanes. *Acta Cryst.* 2002;C58(2):90–93. <https://doi.org/10.1107/S0108270101019680>
3. 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>
1. 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 J. Chem.* 2012;7(3):239–252.
2. Ziyat H., Ait Itto M.Y., Ait Ali M., Karim A., Riahi A., Daran J.C. Stereochemistry of two new polyfunctionalized *gem*-dihalocyclopropanes. *Acta Cryst.* 2002;C58(2):90–93. <https://doi.org/10.1107/S0108270101019680>
3. 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>

REFERENCES

1. 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 J. Chem.* 2012;7(3):239–252.
2. Ziyat H., Ait Itto M.Y., Ait Ali M., Karim A., Riahi A., Daran J.C. Stereochemistry of two new polyfunctionalized *gem*-dihalocyclopropanes. *Acta Cryst.* 2002;C58(2):90–93. <https://doi.org/10.1107/S0108270101019680>
3. 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>

4. Kumar S., Neudecker T. The activation efficiency of mechanophores can be modulated by adjacent polymer composition. *RSC Advances*. 2021;11(13):7391–7396. <http://doi.org/10.1039/D0RA09834E>
5. 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(9):1127–1136. <https://doi.org/10.1002/asia.200700155>
6. Ouchi T., Bowser B.H., Kouznetsova T.B., Zheng X., Craig S.L. Strain-triggered acidification in a double-network hydrogel enabled by multi-functional transduction of molecular mechanochemistry. *Mater. Horiz.* 2023;10(2):585–593. <https://doi.org/10.1039/D2MH01105K>
7. Merrer D.C., Rablen P.R. Dichlorocarbene addition to cyclopropenes: a computational study. *J. Org. Chem.* 2005;70(5):1630–1635. <https://doi.org/10.1021/jo048161z>
8. Rablen P.R., Paiz A.A., Thuronyi B.W., Jones M. Computational investigation of the mechanism of addition of singlet carbenes to bicyclobutanes. *J. Org. Chem.* 2009;74(11):4252–4261. <https://doi.org/10.1021/jo900485z>
9. Михайлова Н.Н., Гиниятуллина Э.Х., Злотский С.С. Дигалогенкарбенирование 2-(1-пропенил)-1,3-диоксолана. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2010;53(5):14–18.
10. 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>
11. Мусин А.И., Султанова Д.С., Борисова Ю.Г., Мудрик Т.П., Даминев Р.Р. Конденсация вторичных аминов с CH-кислотами и формальдегидом под действием микроволнового излучения. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(1):21–28. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-21-28>
12. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Синтез производных *гем*-дихлорцикло-пропанов, содержащих 1,3-диоксолановые фрагменты. *Башкирский хим. журн.* 2020;27(1):22–26.
13. Джумасев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и реакции *цис*-2,3-дизамещенных *гем*-дихлорцикло-пропанов. *Химия и технология органических веществ*. 2020;3(15):4–11.
14. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез новых спироцикло-пропилмалонатов и барбитуратов. *Доклады Академии наук*. 2017;476(1):39–44. <https://doi.org/10.7868/S0869565217250090>
15. Раскильдина Г.З., Сахабутдинова Г.Н., Мусин А.И., Злотский С.С. Щелочной алкоголиз производных *гем*-дихлорцикло-пропана. *Журн. общей химии*. 2021;91(4):510–516. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2104003X>
16. Барышников Р.Н., Вафина Р.М., Федоренко В.Ю., Штырлин Ю.Г., Климовичий Е.Н. Стереохимия семичленных гетероциклов. XLIII. Пространственная структура диастереомерных 8,8-дихлор(дibromo)4-R-3,5-диоксабицикло[5.1.0]октанов. *Журн. орг. химии*. 2003;39(7):1092–1096.
4. Kumar S., Neudecker T. The activation efficiency of mechanophores can be modulated by adjacent polymer composition. *RSC Advances*. 2021;11(13):7391–7396. <http://doi.org/10.1039/D0RA09834E>
5. 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(9):1127–1136. <https://doi.org/10.1002/asia.200700155>
6. Ouchi T., Bowser B.H., Kouznetsova T.B., Zheng X., Craig S.L. Strain-triggered acidification in a double-network hydrogel enabled by multi-functional transduction of molecular mechanochemistry. *Mater. Horiz.* 2023;10(2):585–593. <https://doi.org/10.1039/D2MH01105K>
7. Merrer D.C., Rablen P.R. Dichlorocarbene addition to cyclopropenes: a computational study. *J. Org. Chem.* 2005;70(5):1630–1635. <https://doi.org/10.1021/jo048161z>
8. Rablen P.R., Paiz A.A., Thuronyi B.W., Jones M. Computational investigation of the mechanism of addition of singlet carbenes to bicyclobutanes. *J. Org. Chem.* 2009;74(11):4252–4261. <https://doi.org/10.1021/jo900485z>
9. Mikhailova N.N., Ginyatullina E.Kh., Zlotskii S.S. Dihalocarbenation of 2-(1-propenyl)-1,3-dioxolane. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2010;53(5):14–18 (in Russ.).
10. 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>
11. Musin A.I., Sultanova D.S., Borisova Yu.G., Mudrik T.P., Daminev R.R. Condensation of secondary amines with CH-acids and formaldehyde under the influence of microwave radiation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):21–28 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-21-28>
12. Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Chanyshhev R.R., Zlotskii S.S. Synthesis of derivatives of *gem*-dichlorocyclopropane containing 1,3-dioxolane fragments. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2020;27(1):22–26 (in Russ.).
13. Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and reactions of *cis*-2,3-disubstituted *gem*-*gem*-dichlorocyclopropane. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv = Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2020;3(15):4–11 (in Russ.).
14. Borisova Y.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis of novel spirocyclopropylmalonates and barbiturates. *Dokl. Chem.* 2017;476(1):201–205. <https://doi.org/10.1134/S0012500817090014> [Original Russian Text: Borisova Y.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis of novel spirocyclopropylmalonates and barbiturates. *Doklady Akademii Nauk*. 2017;476(1):39–44 (in Russ.). [https://doi.org/10.7868/S0869565217250090\]](https://doi.org/10.7868/S0869565217250090)
15. Raskil'dina G.Z., Sakhabutdinova G.N., Musin A.I., et al. Alkaline alcoholysis of *gem*-dichlorocyclopropane derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(4):596–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040034> [Original Russian Text: Raskil'dina G.Z., Sakhabutdinova G.N., Musin A.I., Zlotskii S.S. Alkaline alcoholysis of *gem*-dichlorocyclopropane derivatives. *Zhurnal Obshchey Khimii*. 2021;91(4):510–516 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X2104003X>]
16. Baryshnikov R.N., Vafina R.M., Fedorenko V.Y., et al. Stereochemistry of seven-membered heterocycles: XLIII. Steric structure of diastereoisomeric 8,8-dichloro(dibromo)-4-R-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octanes. *Russ. J. Org. Chem.* 2003;39(7):1029–1033. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000003198.64663.ac>

[Original Russian Text: Baryshnikov R.N., Vafina R.M., Fedorenko V.Y., Shtyrlin Y.G., Klimovitskii E.N. Stereochemistry of seven-membered heterocycles: XLIII. Steric structure of diastereoisomeric 8,8-dichloro(dibromo)-4-R-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octanes. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. 2003;39(7):1092–1096 (in Russ.).]

Об авторах

Борисова Юлианна Геннадьевна, к.х.н., преподаватель кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, Researcher ID P-9744-2017, SPIN-код РИНЦ 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Мусин Айрат Ильдарович, аспирант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: musin_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, SPIN-код РИНЦ 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

Султанова Римма Марсельевна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, SPIN-код РИНЦ 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., 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. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, SPIN-код РИНЦ 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

About the authors

Yulianna G. Borisova, Cand. Sci. (Chem.), Teacher, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, Researcher ID P-9744-2017, RSCI SPIN-code 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Airat I. Musin, Postgraduate Student, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: musin_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, RSCI SPIN-code 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

Rimma M. Sultanova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, RSCI SPIN-code 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Simon S. Zlotskii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, RSCI SPIN-code 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>