

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-9-15>



УДК 547.464.7

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез алкил-гем-дихлорциклопропанов
на основе изоамиленовой фракции**

**А.И. Мусин¹, Ю.Г. Борисова^{2,*}, Г.З. Раскильдина², Р.Р. Даминев¹,
Р.У. Рабаев², 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. Изучить дихлоркарбенирование изоамиленовой фракции, представляющей собой смесь 2-метил-бутена-1 и 2-метил-бутена-2, получить соответствующие алкил-гем-дихлорциклопропаны с количественным выходом и установить их строение.

Методы. Для определения качественного и количественного состава реакционных масс были использованы 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-спектроскопия) (на приборе «Bruker AM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

Результаты. Алкил-гем-дихлорциклопропаны синтезированы из изоамиленовой фракции в присутствии катализатора катамина АВ. Альтернативным путем на основе изопрена получены изомерные алкенил-гем-дихлорциклопропаны, восстановлением которых синтезированы соответствующие алкил-гем-дихлорциклопропаны. Вещества проанализированы и доказаны методами газожидкостной хроматографии, хроматомасс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Выводы. Установлено, что дихлорциклопропанирование изоамиленовой фракции протекает количественно с образованием смеси 2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропана и 2,3,3-триметил-1,1-дихлорциклопропана. С использованием изопрена встречным синтезом через последовательное дихлоркарбенирование и гидрирование был синтезирован 2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропан – один из продуктов дихлоркарбенирования изоамиленовой фракции.

Ключевые слова: алкенил-гем-дихлорциклопропаны, изоамиленовая фракция, гидрирование, Pd/C

Для цитирования: Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Даминев Р.Р., Рабаев Р.У., Злотский С.С. Синтез алкил-гем-дихлорциклопропанов на основе изоамиленовой фракции. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(6):9-15. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-9-15>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis of alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes based on isoamylenene fraction

Airat I. Musin¹, Yulianna G. Borisova^{2,*}, Gul'nara Z. Raskil'dina², Rustem R. Daminev¹, Ruslan U. Rabaev², 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. The study aims to analyze the dichlorocarbeneation of the isoamylenene fraction, which is a mixture of 2-methyl-butene-1 and 2-methyl-butene-2, in order to obtain the corresponding alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes in quantitative yield, and also to determine their structure.

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

Results. Alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes were synthesized from an isoamylenene fraction in the presence of catamine AB as a catalyst. Alternatively, isomeric alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes were obtained on the basis of isoprene, and by reduction, the corresponding alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes were synthesized. The synthesized substances were analyzed by gas-liquid chromatography, mass spectrometry, and NMR spectroscopy, as previously mentioned above.

Conclusions. The results show that the dichlorocyclopropanation of the isoamylenene fraction proceeds quantitatively with the formation of a mixture of 2-methyl-2-ethyl-1,1-dichlorocyclopropane and 2,3,3-trimethyl-1,1-dichlorocyclopropane. Using isoprene, counter-synthesis through successive dichlorocarbeneation and hydrogenation was used to synthesize 2-methyl-2-ethyl-1,1-dichlorocyclopropane, one of the products of dichlorocarbeneation of the isoamylenene fraction.

Keywords: alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropane, isoamylenene fraction, hydrogenation, Pd/C

For citation: Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Daminev R.R., Rabaev R.U., Zlotskii S.S. Synthesis of alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes based on isoamylenene fraction. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):9-15 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-9-15>

ВВЕДЕНИЕ

При промышленном производстве изопрена дегидрированием пентанов на первой стадии образуются пентены – изоамиленовая фракция – с суммарным содержанием 2-метилбут-1-ена **1** и 2-метилбут-2-ена **2** не менее 80%. Эта смесь, наряду с образованием изопрена, используется в алкилировании, эпоксицировании, реакции Принса и др. [1–4].

Ранее [5–8] было показано, что алкил- и алкил-гем-дихлорциклопропаны находят применение в качестве растворителей, пластификаторов и полупродуктов в органическом синтезе. В связи с этим, представляло интерес изучить получение замещенных

алкил-гем-дихлорциклопропанов дихлоркарбенированием промышленной изоамиленовой фракции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс осуществлялся 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, полученные по известной методике [9] с применением хлороформа, 50%-ного раствора щелочи и межфазного катализатора катамина АВ (НПК «Изомер», Россия).

По этой же методике получены:

2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропан 3. Выход (**3** + **4**) 95%, $T_{\text{кип}} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.07 т (3H, CH₃, *J* = 7.9), 1.23 д (1H, 1 CH₃, *J* = 7.1), 1.28 д (1H, CH₃, *J* = 7), 1.36 д (3H, CH₃), 1.59–1.73 м (2H, CH₂). ¹³C ЯМР, δ_c, м.д.: 10.74 (CH₃), 19.65 (CH₃), 29.75 (C), 31.56 (CH₂), 33.03 (CH₂), 68.03 (C). Масс-спектр, *m/e* (*I*_{отн.}, %): 152/154/156 (≤3) [M]⁺, (137/139/141)/(22/10/3), (123/125)/(30/15), (117/119)/(50/20), (101/103)/(10/3), (79/77)/(30/22), 56/100.

2,3,3-триметил-1,1-дихлорциклопропан 4. Выход (**3** + **4**) 95%, $T_{\text{кип}} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ (35 мм рт. ст.). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.16 т (6H, 2 CH₃, *J* = 3.9, 4.0), 1.36 т (3H, CH₃, *J* = 6.6), 1.16 т (1H, CH, *J* = 7.2). ¹³C ЯМР, δ_c, м.д.: 9.55 (CH₃), 16.86 (CH₃), 24.73 (CH₃), 28.06 (C), 32.64 (CH), 71.46 (C). Масс-спектр, *m/e* (*I*_{отн.}, %): 152/154/156 (≤3) [M]⁺, (137/139/141)/(50/25/5), (123/125)/(≤5), (117/119)/(100/30), (101/103)/(22/8), (79/77)/(50/30), 56/(≤5).

Методика гидрирования непредельных соединений **6a**, **6b** аналогична ранее опубликованной [10].

Катализатор – палладий на угле, Pd/C¹ гранулированный, ТУ 2170-300-29131036-97, перед использованием измельчали в ступке, просеивали и хранили в эксикаторе.

По данной методике получена смесь веществ **3**, **3a**. Физико-химические константы соединения **3** представлены выше, для соединения **3a** – соответствуют литературным данным [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований нами установлено, что при дихлоркарбенировании по методу Макоши [12, 13] изоамиленовой фракции, содержащей олефины **1**, **2** в соотношении 1 : 5, образуется смесь ($T_{\text{кип}} = 156\text{--}158\text{ }^{\circ}\text{C}$) 2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропана **3** и 2,3,3-триметил-1,1-дихлорциклопропана **4** в таком же соотношении (схема 1, рис. 1).

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>.]

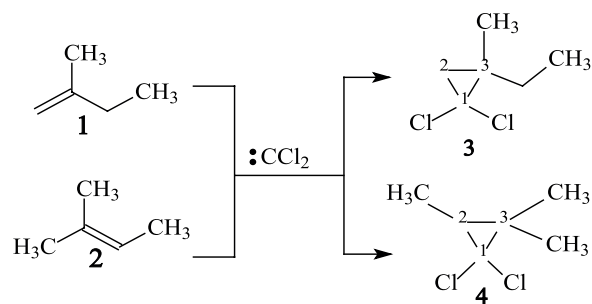


Схема 1. Карбенирование амиленовой фракции **1**, **2**.
Scheme 1. Carbenation of the amylene fraction **1**, **2**.

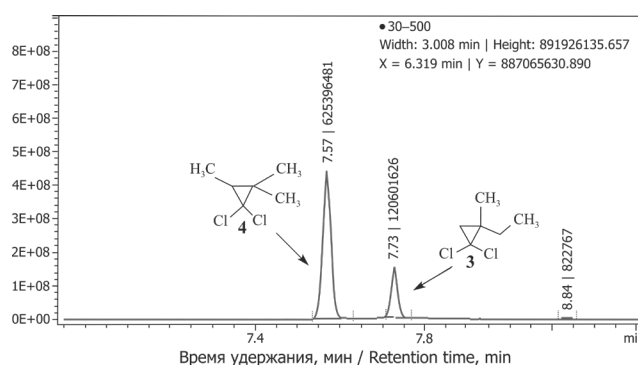


Рис 1. Хроматограмма смеси алкил-*гем*-дихлорциклопропанов **3**, **4**.

Fig. 1. Chromatogram of a mixture of alkyl-*gem*-dichlorocyclopropanes **3**, **4**.

Ранее [9] мы осуществили селективное монокарбенирование изопрена **5** в винил- и изопренил-*гем*-дихлорциклопропаны **6a**, **6b** (схема 2), которые образуются в соотношении 95 : 5 (рис. 2).

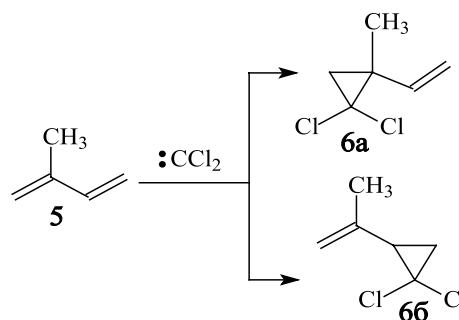


Схема 2. Карбенирование 2-метил-2-винил-бутадиена-1,3 **5**.
Scheme 2. Carbenation of 2-methyl-2-vinyl-butadiene-1,3 **5**.

Гидрирование (схема 3) смеси алкил-*гем*-дихлорциклопропанов **6a**, **6b** по известному методу [14, 15] осуществляли на промышленном катализаторе Pd/C [14, 15] при температуре 22–24 °С и атмосферном давлении в течение 4–5 ч. С количественным выходом была получена смесь продуктов **3**, **7**, в которой их соотношение соответствует содержанию олефинов **6a**, **6b** (рис. 3).

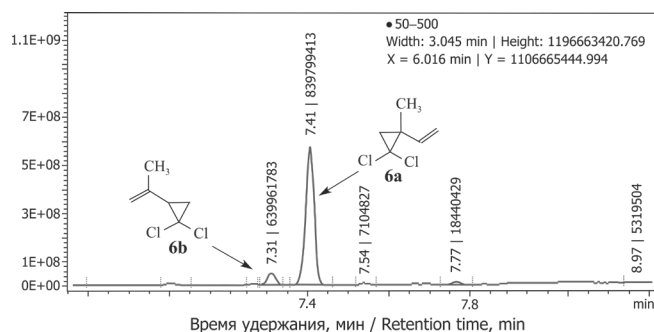


Рис 2. Хроматограмма смеси алкенил-гем-дихлорциклопропанов **6a,б**.
Fig. 2. Chromatogram of a mixture of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes **6a,b**.

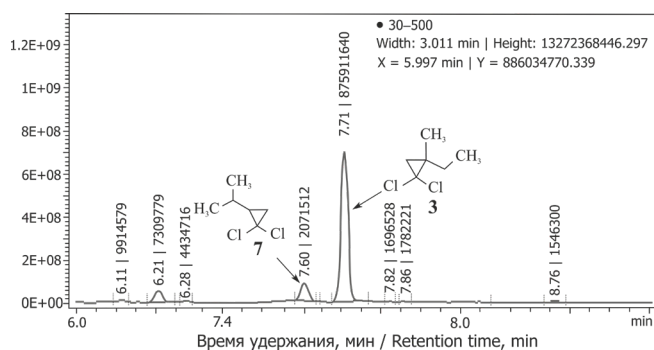


Рис 3. Хроматограмма смеси продуктов гидрирования **3, 7**.
Fig. 3. Chromatogram of a mixture of hydrogenation products **3, 7**.

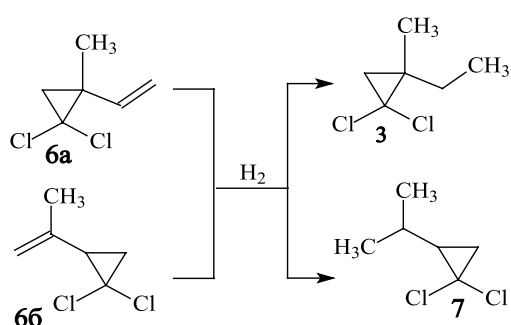


Схема 3. Гидрирование смеси алкенил-гем-дихлорциклопропанов **6a,б**.
Scheme 3. Hydrogenation of a mixture of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes **6a,b**.

Хроматограмма искусственной смеси продуктов карбенирования изоамиленовой фракции **3, 4** и продуктов гидрирования алкенил-гем-дихлорциклопропанов **3, 7** указывает на идентичность 2-метил-2-этил-гем-дихлорциклопропана **3**, полученного разными методами (рис. 4).

В ЯМР-спектре полученной смеси алкенил-гем-дихлорциклопропанов **3, 4** присутствуют сигналы протонов циклопропанового кольца при δ C² и C^{2'} углеродных атомах: для молекулы **3** протоны при δ C² атоме углерода проявляются двумя дублетами при 1.23 м.д. ($^2J = 7.1$ Гц) и 1.28 м.д. ($^2J = 7$ Гц), тогда как для молекулы **4** протон при δ C^{2'} углеродном атоме – триплетом в области 1.16 м.д. ($^3J = 7.2$ Гц). Метильные группы регистрируются триплетом для 2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропана **3** при 1.07 м.д. ($^3J = 7.9$ Гц) и дублетом при 1.36 м.д. ($^2J = 6.2$ Гц), для 2,3,3-триметил-1,1-дихлорциклопропана **4** – при 1.16 м.д. ($^3J = 6.6$ Гц) триплетом и 1.36 м.д. ($^2J = 3.9$ Гц) дублетом.

В спектрах ЯМР ¹³C смеси алкил-гем-дихлорциклопропанов **3, 4** общим является сигнал C¹ атома углерода при 68.03 м.д. и 71.46 м.д., соответственно. Для изомера **3** δ C² и C³ углеродные атомы циклопропана регистрируются в области

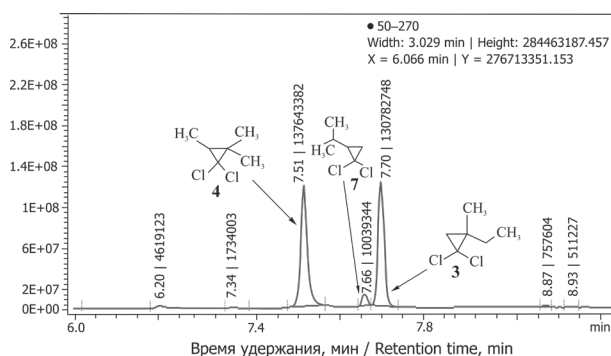


Рис 4. Хроматограмма искусственной смеси продуктов гидрирования алкенил-гем-дихлорциклопропанов **3, 7** и смеси продуктов дихлоркарбенирования амиленовой фракции **3, 4**.
Fig. 4. Chromatogram of an artificial mixture of alkenyl-*gem*-dichlorocyclopropanes hydrogenation products **3, 7** and a mixture of dichlorocarbonylation products of the amylenic fraction **3, 4**.

33.03 м.д. и 29.75 м.д., соответственно, а для изомера **4** C^{2'} и C^{3'} углеродные атомы – при 32.64 м.д. и 28.06 м.д., соответственно. Наличие сильнополюсных сигналов углеродов для молекулы **3** в области 10.74 м.д. и 19.65 м.д. соответствует метильным группам, для молекулы **4** эти же группы проявляются при 9.55 м.д. и 24.76 м.д.

Масс-спектры смеси гем-дихлорциклопропанов **3, 4** содержат пики молекулярных ионов $m = 152/154/156$ низкой интенсивности ($\leq 3\%$). Диссоциативная ионизация гем-дихлорциклопропанов **3, 4** может протекать разными путями: молекула распадается на дихлорциклопропановый фрагмент и заместитель R, либо молекула теряет атомы хлора, но основной углеродный скелет сохраняется (схема 4).

В таблице представлены значения массы осколочного иона m и относительной интенсивности пиков ионов e (% от максимального) для соединений **3, 4**.

Таким образом, исходя из частоты встречаемости и интенсивности пиков (см. таблицу) наиболее стабильным в молекуле является циклопропановый

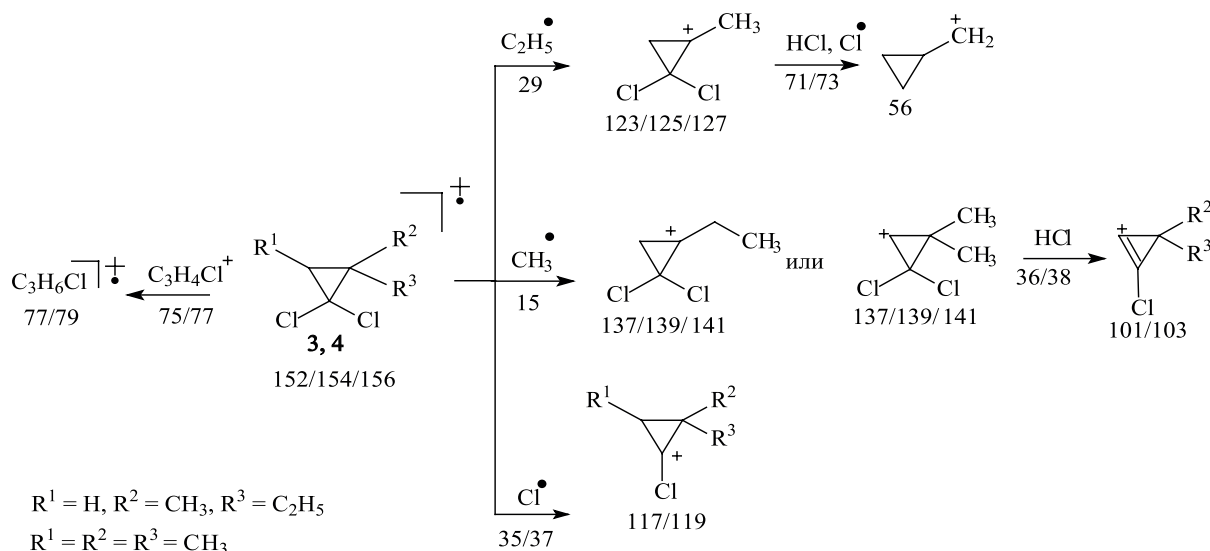


Схема 4. Диссоциативная ионизация *гем*-дихлорциклопропанов **3**, **4**.
 Scheme 4. Dissociative ionization of *gem*-dichlorocyclopropanes **3**, **4**.

Значения массы осколочного иона *m* и относительной интенсивности пиков ионов *e* (% от максимального) для соединений **3** и **4**
 Values of fission ion mass *m* and relative intensity of ion peaks *e* (% of maximum) for compounds **3** and **4**

Соединения Compounds	<i>m/e</i> (%)						
	M^+ 152/154/156	56	77/79	101/103	117/119	123/125	137/139/141
3	≤3	100	30/22	10/3	50/20	30/15	22/10/3
4	≤3	≤3	55/30	22/8	100/30	≤5	50/25/5

фрагмент, который образует осколочный ион при распаде всех соединений **3**, **4** с *гем*-дихлорциклопропановым заместителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что дихлоркарбенирование изоамиленовой фракции по методу Макоши протекает с образованием изомерных алкил-*гем*-дихлорциклопропанов – 2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропана и 2,3,3-триметил-1,1-дихлорциклопропана. Используя изопрен, встречным синтезом через последовательное дихлоркарбенирование и гидрирование был синтезирован 2-метил-2-этил-1,1-дихлорциклопропан – один из продуктов дихлоркарбенирования изоамиленовой фракции.

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 a grant from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists, candidates of science, and doctors of science 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.Р. Даминев – консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования;

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

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

Authors' contribution

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

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

R.U. Rabaev – consultation on conducting individual stages 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. Ульянов Б.А., Гуторов А.В. Обогащенная фракция изоамиленов как сырье для производства ТАМЭ. *Вестник Ангарского государственного технического университета*. 2015;9:53-59.
2. Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Максимова Н.Е., Злотский С.С., Белгородский И.М., Сире Е.М., Лиакумович А.Г., Раутман Г.И., Узикова В.Н. Способ получения сопряженных диеновых углеводородов: А.с. СССР 666160. Заявка № 2038370; заявл. 28.06.1974; опубл. 05.06.1979; Бюл. № 21.
3. Копсов С.В., Злотский С.С. Винил-гем-дихлорциклопропаны в реакции Принса. *Баи. хим. журнал*. 2006;13(4):141-142.
4. Bellière V., Geantet Ch., Vrinat M., Ben Taarit Y., Yoshimura Y. Alkylation of 3-methylthiophene with 2-methyl-2-butene over a zeolitic catalyst. *Energy Fuels*. 2004;18(6):1806-1813. <https://doi.org/10.1021/ef040023p>
5. 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>
6. Yuen T.Y., Brown C.J., Tan Y.S., Johannes C.W. Synthesis of Chiral Alkenyl Cyclopropane Amino Acids for Incorporation into Stapled Peptides. *J. Org. Chem.* 2020;85(3):1556-1566. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02659>
7. 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;13:8780-8802. <https://doi.org/10.1039/C5OB01088H>
8. Motohashi K., Takagi M., Yamamura H., Hayakawa M., Shin-ya K. A new angucycline and a new butenolide isolated from lichen-derived *Streptomyces* spp. *J. Antib.* 2010;63(9):545-548. <http://dx.doi.org/10.1038/ja.2010.94>
9. 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>
10. 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):16-25. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-16-25>
11. Арбузова Т.В., Хамидулина А.Р., Злотский С.С. Синтезы на основе винил-гем-дихлорциклопропанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007;50(6):15-17.
12. Hasratyan A.G., Bagdasaryan G.A., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S. Reactions of Secondary Amines with Dichlorocarbene Generated in Aqueous-Alkaline Medium in the Presence of *N*-Methylmorpholine *N*-Oxide. *Russ. J. Org. Chem.* 2018;54(6):959-960. <https://doi.org/10.1134/S1070428018060258>
13. Khusid A.Kh., Yanovskaya L.A. Reaction of trans-*B*-gem-dichlorocyclo-propylvinyl alkyl ethers with acetals. *Russ. Chem. Bull.* 1981;30(9):1754-1756. <https://doi.org/10.1007/BF00949492>
14. 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>

REFERENCES

1. Ul'yanov B.A., Gutorov A.V. The enriched fraction of isoamylenes as raw materials for production of TAME. *Vestnik Angarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2015;9:53-59 (in Russ.).
2. Rakhmankulov D.L., Kantor E.A., Maksimova N.E., Zlotskii S.S., Belgorodskii I.M., Sire E.M., Liakumovich A.G., Rautman G.I., Uzikova V.N. Method for producing conjugated diene hydrocarbons: USSR Pat. 666160. Publ. 05.06.1979 (in Russ.).
3. Kopsov S.V., Zlotskii S.S. Vinyl-gem-dichlorocyclopropanes in the Prince reaction. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2006;13(4):141-142 (in Russ.).
4. Bellière V., Geantet Ch., Vrinat M., Ben Taarit Y., Yoshimura Y. Alkylation of 3-methylthiophene with 2-methyl-2-butene over a zeolitic catalyst. *Energy Fuels* 2004;18(6):1806-1813. <https://doi.org/10.1021/ef040023p>
5. 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>
6. Yuen T.Y., Brown C.J., Tan Y.S., Johannes C.W. Synthesis of Chiral Alkenyl Cyclopropane Amino Acids for Incorporation into Stapled Peptides. *J. Org. Chem.* 2020;85(3):1556-1566. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02659>
7. 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;13:8780-8802. <https://doi.org/10.1039/C5OB01088H>
8. Motohashi K., Takagi M., Yamamura H., Hayakawa M., Shin-ya K. A new angucycline and a new butenolide isolated from lichen-derived *Streptomyces* spp. *J. Antib.* 2010;63(9):545-548. <http://dx.doi.org/10.1038/ja.2010.94>
9. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S. Dichlorocarbene of conjugated diene hydrocarbons. *Neftekhimiya = Pet. Chem.* 2017;57:278-283. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020219>
10. 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. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-16-25>
11. Arbuzova T.V., Khamidullina A.R., Zlotsky S.S. Syntheses based on vinyl-gem-dichlorocyclopropanes. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*. 2007;50(6):15-17 (in Russ.).
12. Hasratyan A.G., Bagdasaryan G.A., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S. Reactions of Secondary Amines with Dichlorocarbene Generated in Aqueous-Alkaline Medium in the Presence of *N*-Methylmorpholine *N*-Oxide. *Russ. J. Org. Chem.* 2018;54(6):959-960. <https://doi.org/10.1134/S1070428018060258>
13. Khusid A.Kh., Yanovskaya L.A. Reaction of trans-*B*-gem-dichlorocyclo-propylvinyl alkyl ethers with acetals. *Russ. Chem. Bull.* 1981;30(9):1754-1756. <https://doi.org/10.1007/BF00949492>

15. Ильин С.О., Петрухина Н.Н., Костюк А.В., Джабаров Э.Г., Филатова М.П., Антонов С.В., Максимов А.Л. Гидрирование инден-кумароновой смолы на палладиевых катализаторах для использования в полимерных адгезивах. *Журн. приклад. химии*. 2019;92(8):1051-1060. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080139>

14. 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>

15. Ilyin S.O., Petrukhina N.N., Kostyuk A.V., Filatova M.P., Antonov S.V., Maksimov A.L., Dzhaharov 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>

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>

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>

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.

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>

Rustem R. Daminew, 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: daminew@mail.ru. Scopus Author ID 15026168000, <https://orcid.org/0000-0001-8673-5240>

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.

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: 28.08.2020; получена после доработки: 13.11.2020; принята к опубликованию: 19.11.2020. The article was submitted: August 28, 2020; approved after reviewing: November 13, 2020; accepted for publication: November 19, 2020.