

О. Й. МІХЕДЬКІНА, Г. І. ЛАРИНА, О. В. ЦИГАНКОВ

ОСОБЛИВОСТІ РОЗКРИТТЯ ЦИКЛУ В *gem*-ДИГАЛОГЕНЦИКЛОПРОПІЛПОХІДНИХ ТІОАНІЗОЛУ В СИСТЕМІ $\text{CuSO}_4/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$

Наведено результати досліджень розкриття циклопропанового кільця в 2,2-дихлор(дибром)циклопропілметил(феніл)сульфідах під дією Купрум сульфату в водному диметилформаміді. Показано, що за цих умов при нагріванні за температури 100-105 °С протягом 10-11 годин утворюються суміші трьох ізомерних хлор(бром)-алілових спиртів. Співвідношення цих спиртів визначені співставленням інтегральних інтенсивностей сигналів протонів в спектрах ЯМР ^1H та інтегральних інтенсивностей хроматограм і приблизно складає 3,54:3,15: 1 для дихлоро- та 5,1:3,9:1 для дибромоциклопропілпохідних. Будову ізомерних спиртів доведено за результатами аналізу спектрів ЯМР ^1H та фрагментації в мас-спектрах.

При дії іону Cu(II)^+ за тих же умов на продукти окиснення сульфідів 2,2-дихлоро- та 2,2-дибромоциклопропілметилфенілсульфонів розкриття циклу за даними тонкошарової хроматографії не спостерігали. При досягненні температури вище 150 °С відбувається осмолення відповідних сульфонів.

Проаналізовано вплив природи галогену на регіоселективність реакції. Вірогідний механізм реакції, який передбачає утворення алільного катіону як ключового проміжного продукту. Отримані результати розширюють уявлення про реакційну здатність *gem*-дигалогенциклопропанів та відкривають нові перспективи для синтезу функціоналізованих органічних сполук, зокрема, потенційних біологічно активних. Виявлено, що заміна фенілтіо-замісника на фенілсульфонільний істотно знижує реакційну здатність циклопропанового кільця.

Ключові слова: *gem*-дихлор(дибром)циклопропілпохідні тіоанізолу, ізомерні хлор(бром)алілові спирти, розкриття тричленного циклу під дією іонів Cu(II)^+ , сольволиз алільних карбокатионів.

О. І. MIKHEDKINA, H. I. LARINA, A. V. TSYGANKOV

FEATURES OF CYCLE OPENING IN THE *gem*-DIHALOGENCYCLOPROPYL DERIVATIVES OF THIOANISOLE IN THE SYSTEM $\text{CuSO}_4/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$

The results of studies on the cleavage of the cyclopropane ring in 2,2-dichloro- and 2,2-dibromocyclopropylmethyl(phenyl)sulfides under the action of copper sulfate in aqueous dimethylformamide are presented. It is shown that under these conditions, when heated at 100-105 °C for 10-11 hours, mixtures of three isomeric chloro(bromo)-allyl alcohols are formed. The ratios of these alcohols were determined by comparing the integral intensities of the proton signals in the ^1H NMR spectra and the integral intensities of the chromatograms and are approximately 3.54:3.15:1 for dichloro- and 5.1:3.9:1 for dibromocyclopropyl derivatives. The structure of the isomeric alcohols was proved by the results of NMR ^1H analysis and fragmentation in the mass spectra.

Under the same conditions, the action of Cu(II)^+ ion on the oxidation products of 2,2-dichloro- and 2,2-dibromocyclopropylmethylphenylsulfonyl sulfides did not show ring cleavage according to thin layer chromatography. When the temperature reaches above 150 °C, the corresponding sulfones are charred.

The influence of the nature of the halogen on the regioselectivity of the reaction was analyzed. A likely reaction mechanism involves the formation of an allylic cation as a key intermediate. The obtained results expand the understanding of the reactivity of *gem*-dihalogencyclopropanes and open new perspectives for the synthesis of functionalized organic compounds, in particular, potential biologically active ones. It was found that replacing the phenylthio substituent with a phenylsulfonyl one significantly reduces the reactivity of the cyclopropane ring.

Keywords: *gem*-dichloro(dibromo)cyclopropyl derivatives of thioanisole, isomeric chloro(bromo)allyl alcohols, opening of the three-membered cycle under the action of Cu(II)^+ ions, solvolysis of allylic carbocations.

Вступ. *Gem*-дигалогенциклопропани мають широке застосування в органічному синтезі. Важливою особливістю їх є те, що хоча вони є деформційно напруженими органічними молекулами, при цьому вони мають достатню кінетичну стабільність і їх можна проводити через багатостадійні послідовні реакції. Але найважливішим в хімії циклопропану є циклопропіл-алільні перетворення циклопропіл-галогенідів. Реакції розкриття циклу в *gem*-дигалогенциклопропанах широко вивчаються з метою отримання нових синтонів для синтезу малодоступних природних сполук складних структур [1–3]. Більшість цих реакцій відбувається як елімінування галогенідного аніону з утворенням алільного катіону та синхронне розкриття циклопропанового кільця [4] (див. рис. № 1). Подальша доля цього інтермедіату залежить від умов, за яких він утворюється. Якщо середовище лужне, то відбувається депротонування катіону і утворюються дієни, що здатні вступати в подальші реакції циклопрієднання.

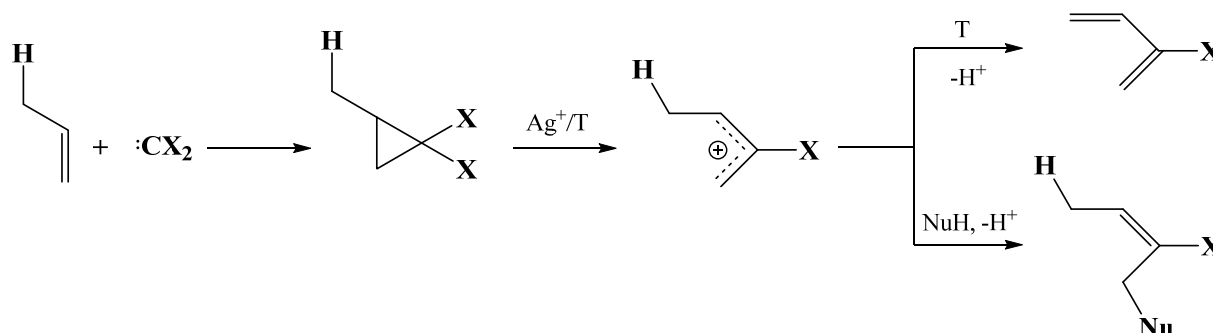
Якщо ж до реакційної суміші додати нуклеофіл, то відбувається захоплення катіоном нуклеофілу і утворюються алільні системи. В тому випадку, коли генеруються несиметричні катіони, то тоді можливе утворення сумішей регіоізомерних продуктів захоплення.

В якості реагентів, що сприяють розкриттю тричленного циклу, використовують алкоголяти лужних металів [5], метиллітій [6], вторинні аміни [7]. При цьому залежно від умов реакції та будови вихідного галогенциклопропану утворюються алени, ортоестери, ненасичені кислоти, естери, аміді.

Часто розкриття тричленного циклу в *gem*-дигалогенциклопропанах проводять за допомогою кислот Льюїса. Так у присутності таких сполук як AlCl_3 та FeCl_3 *gem*-дихлорциклопропани утворюють хлоралільні катіони, здатні вступати з ароматичними вуглеводнями в реакції алкілування за Фріделем-Крафтсом [8]. У той же час галогеналільний катіон, утворений у присутності солей срібла, може бути захоплений аніоном нуклеофільного розчинника

(вода, метанол, оцтова кислота), перетворюючись на галогеналілові спирти [9-10], етери [11] або, як у разі

застосування ацетату срібла в оцтовій кислоті, естери [12-14].

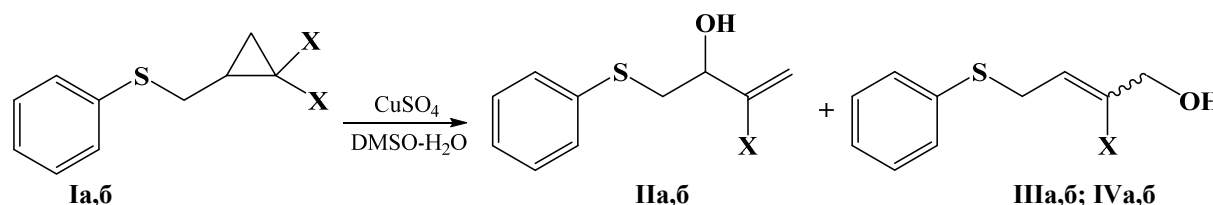


X = Cl або Br

Рисунок 1 – Схема утворення алільного карбокатиону і його трансформація в дієнову та алільну структури

Також відомо [5-15], що деякі *гем*-дигалогеналкілциклопропани зазнають розкриття тричленного циклу не тільки у присутності іонів срібла, а й під впливом міді та її солей з утворенням галогеналілових спиртів. Аналіз свідчить про те, що циклопропіл-алільні перетворення є потужними інструментами в синтезі органічних сполук широкого асортименту, включаючи складні або сильно напружені карбо- та гетероциклічні структури, в тому числі алкалоїди, терпеноїди, тощо [18].

Результати та обговорення. Розкриття циклу у присутності іонів срібла та міді у сульфідах, що мають в структурі *гем*-дигалогенциклопропільний фрагмент не вивчалось (не описано) раніше. Тому, продовжуючи дослідження з вивчення реакційної здатності синтезованих нами сульфідів [19], ми здійснили розкриття тричленного циклу в 2,2-дибромо- і 2,2-дихлороциклопропілметил(феніл)-сульфідах **Ia, б** у присутності купрум сульфату в середовищі водного диметилсульфоксиду (ДМСО) (див. рис. № 2).

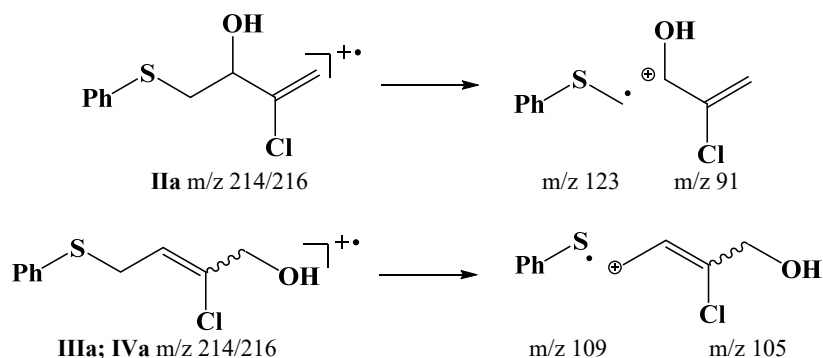


X = Cl (a); Br (б)

Рисунок 2 –Схема синтезу ізомерних галогеналілових спиртів **IIa, б – IVa, б**

Реакції проводилися при температурі (100-105) °С і при мольному співвідношенні реагентів дигалогенциклопропан: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $\text{DMSO}:\text{H}_2\text{O}$, що дорівнює 1:1:10:14. Закінчення реакції контролювалося за допомогою тонкошарової хроматографії за зникненням плям вихідних сполук. Після відповідної обробки реакційних мас в обох випадках виділено малорухливі в'язкі рідини з виходами 46 % та 53 % для сполук **Ia** та **Iб** відповідно. Після проведення хромато-мас спектральних досліджень було встановлено, що кожна з виділених сумішей містить три ізомерні сполуки. Усі вони характеризуються низькоінтенсивними піками однаковими за масою молекулярних іонів для кожної

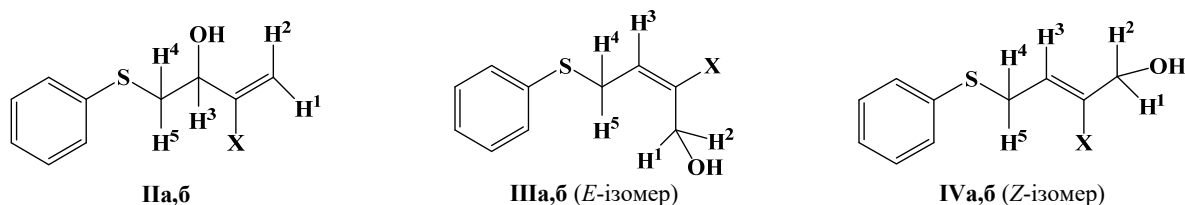
суміші (див. табл. № 1). За напрямком фрагментації та за передбачуваним механізмом згідно [15-17], цими сполуками є алілові спирти **IIa-IVa** та **IIб-IVб**. Основний напрямок фрагментації молекулярного іона для сполуки **IIa** – розрив зв'язку C(3)-C(4) з утворенням частинки з m/z 123, яка в спектрі має найбільшу інтенсивність та частинки з m/z 91. У той же час для сполук **IIIa** та **IVa** спостерігається інша картина фрагментації. Найбільшу інтенсивність у спектрі має частинка з m/z 109, що відповідає утворенню стійкого алільного катиону $[\text{M}-105]^+$ (див. рис. № 3). Аналогічна фрагментація спостерігається для сполук **IIб-IVб**

Рисунок 3 – Схема фрагментації молекулярних йонів в мас-спектрах сполук **IIa-IVa**

Для того, щоб довести будову продуктів реакції розкриття тричленного циклу в сполуках **Ia,б**, ми розділили виділені суміші хроматографією на колонці і проаналізували їх за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H .

Так, у спектрах ЯМР ^1H сполук **IIa-IVa** фіксуються сигнали всіх протонів (див. табл. № 1). У спектрі сполуки **IIa** спостерігаються сигнали гемінальних протонів H^1 , H^2 у вигляді двох дублетів в області 5,37 м.д. 5,56 м.д. з константами спин-спінової взаємодії (КССВ) 1,4 Гц, що свідчить про наявність термінального подвійного зв'язку, сигнал протону гідроксильної групи в області 5,95 м.д., а також мультиплет при 3,0-3,24 м.д. належить магнітно-нееквівалентним протонам H^4 і H^5 . Подібні сигнали фіксуються у спектрі сполуки **IIб**. Наявність подвійного зв'язку з чотирма різними замісниками передбачає існування двох геометричних *E*-і *Z*-

ізомерів. За відомим методом [20], що дозволяє з'ясувати тип одержаного ізомеру, ми здійснили обчислення хімічних зсувів протонів олефінового ряду. Розрахунок хімічних зсувів для протону H^3 дав такі значення: $\delta(\text{H}^3)$ 5,95 м.д., $\delta(\text{H}^3)$ 5,82 м.д. для *Cl*-заміщеного та $\delta(\text{H}^3)$ 6,14 м.д., $\delta(\text{H}^3)$ 6,34 м.д. для *Br*-заміщеного. Порівняння отриманих величин із даними спектрів ЯМР ^1H дозволило віднести структури **IIIa,б** до *E*-ізомерів, а структури **IVa,б** до *Z*-ізомерів. У спектрі сполуки **IIIa** (*E*-ізомер) є триплет в області 6,0 м.д., що належить протону H^3 . Для сполуки **IVa** (*Z*-ізомер) спостерігається триплет для протону H^3 при 5,93 м.д. з КССВ 7,0 Гц. Розраховані величини хімічних зсувів для сполук **IIIб** і **IVб** теж підтверджують припущення, що зроблене на основі аналізу спектрів цих сполук.

Таблиця 1 – ЯМР ^1H спектри, δ , м.д., J , Гц та мас-спектри, m/z (I , %) сполук **IIa,б – IVa,б**

	H^1, H^2	H^3	H^4, H^5	$\text{H}_{\text{аромат}}$	ОН	m/z (I , %)
IIa	5,37 д ($J = 1,4$) 5,56 д ($J = 1,4$)	4,23 д.д. ($J = 6,0, 11,6$)	3,0-3,24 м	7,12-7,4 м	5,95 д ($J = 5,3$)	216 (5), 214 (5), 186 (10), 123 (100), 109 (10), 91 (5), 77 (15)
IIIa	3,98 д ($J = 5,7$)	6,0 т ($J = 7,3$)	3,77 д.д. ($J = 1,0, 7,3$)	7,16-7,49 м	5,51 т ($J = 5,7$)	216 (5), 214 (15), 161 (5), 147 (5), 109 (100), 106 (10) 105 (25), 77 (20)
IVa	3,93 с	5,93 т ($J = 7,0$)	3,66 д ($J = 7,3$)	7,12-7,53 м	- *	214 (5), 197 (45), 161 (50), 147 (5), 135 (30), 129 (5), 109 (100), 91 (5), 77 (10)
IIб	5,61 д ($J = 1,7$) 5,99 д ($J = 1,7$)	4,15 д.д. ($J = 5,8, 11,5$)	2,97-3,24 м	7,11-7,50 м	5,97 д ($J = 4,5$)	260 (7), 258 (5), 232 (5), 179 (25), 151 (5), 135 (5), 123 (100), 109 (15), 91 (5), 77 (25)
IIIб	3,98 с	6,09 т ($J = 7,1$)	3,76 д.д. ($J = 0,9, 7,3$)	7,07-7,4 м	- *	260 (3), 258 (5), 179 (5), 149 (25), 137 (5), 123 (15), 110 (100), 84 (5), 77 (20)
IVб	4,03 с	6,21 т ($J = 7,3$)	3,61 д ($J = 7,3$)	7,15-7,46 м	- *	260 (5), 258 (5), 148 (25), 123 (5), 110 (100), 84 (5), 77 (20)

*Сигнали протонів гідроксильних груп не фіксуються через дейтерообмін.

Слід зазначити, що заміна фенілтіо-замісника у сполуках **Ia,б** на фенілсульфонільний дезактивує циклопропанове кільце. Відповідні 2,2-дихлоро-(дибromo)циклопропілметилфенілсульфони навіть при тривалому нагріванні при (100-105) °С не розкривають тричленного циклу і виділяються з реакційної суміші в незміненому вигляді. При вищих температурах (приблизно 150 °С) відбувається осмолення реакційних мас.

Висновки. Таким чином порівняння даних ЯМР ¹H і мас-спектрів дозволило зробити висновок, що продуктами реакції розкриття тричленного циклу сполук **Ia,б** є ізомерні алільні спирти. Отже, реакція гемінальних дигалогенциклопропанів під дією купрум сульфату протікає найвірогідніше через утворення стабільного алільного катіону, який надалі захоплює гідроксильний аніон з утворенням відповідного спирту.

Порівнянням інтегральних інтенсивностей сигналів протонів у спектрах ЯМР ¹H сумішей та інтегральних інтенсивностей хроматограм відповідних сумішей ми визначили приблизне співвідношення ізомерних алільових спиртів і вони склали **IIa:IIIa:IVa** / 3,54:3,15:1 і **IIб:IIIб:IVб** / 5.1:3,9:1.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ¹H зареєстровані на приладі Varian Mercury VX-200 із робочою частотою 200 МГц у ДМСО-d₆, внутрішній стандарт – ТМС. Хід реакції та чистоту виділених продуктів контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254, елюент – гексан-ацетон, 4:1, проявник – пари йоду у вологій камері. Суміші продуктів аналізувалися на хромато-мас спектрометрі GC-Column-CP-Sil 5CB, MS-Varian 1200L з енергією іонізуючого випромінювання 70 еВ. Розділення отриманих сумішей проводилося на колонці d=0,09 м, L=0,8 м, елюент – гексан-ацетон, 8:1, силікагель для хроматографії 100/250.

Вихідні сполуки (**Ia,б**) були синтезовані за розробленою нами раніше методикою [19].

Одержання 3-галоген-1-(фенілтіо)бут-3-ен-2-олів (IIa,б) та 2-галоген-4-(фенілтіо)бут-2-ен-1-олів (IIIa,б, IVa,б) (загальна методика). До розчину 0,001 моль CuSO₄·5H₂O в 0,73 мл (0,01 моль) ДМСО і 0,25 мл (0,015 моль) води додають 0,001 моль відповідного дигалогенциклопропану. Реакційну масу перемішують при температурі 100-105 °С протягом 10-11 годин. Хід реакції контролюють методом ТПХ. Після охолодження реакційну масу розбавляють водою (10 мл) та екстрагують етером (2×2 мл). Етерний шар висушують над Na₂SO₄ і після відгону розчинника виділяють суміш галогеналільових спиртів у вигляді в'язкої малорухливої рідини. Вихід сирової суміші сполук **IIa-IVa** склав 0,18 г (46 %) і суміші **IIб-IVб** - 0,21 г (53%), відповідно.

Отримані суміші були розділені за допомогою колоночної хроматографії та охарактеризовані за допомогою спектрів ЯМР ¹H та мас-спектрометрії.

Список літератури

1. Fedorynski M. Syntheses of *gem*-Dihalocyclopropanes and Their Use in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*. 2003. Vol. 103. No. 4. Pp. 1099-1132. doi: 10.1021/cr0100087.
2. Nair V. Formation and Further Transformations of 1,1-Dihalocyclopropanes. *Comprehensive Organic Synthesis*. Oxford: Pergamon press, 1991. Pp. 999-1029. doi: 10.1016/B978-0-08-052349-1.00114-1.
3. Ebner Ch., Carreira E.V. Cyclopropanation Strategies in Recent Total Syntheses. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. No. 18. Pp. 11651-11679. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00798.
4. Banwell M.G., Lehmann A.L., Menon R.S., Willis A.C. New methods for the synthesis of certain alkaloids and terpenoids. *Pure and Applied Chemistry*. 2011. Vol. 83. No. 3. Pp. 411-423. doi: 10.1351/PAC-CON-10-10-21
5. Jendrilla H., Cyclopropyl to Allyl Rearrangement. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*. Vol. E 17 c. Stuttgart: Thieme, 1997. P. 2313.
6. Arct J., Skattebol L. Chemistry of *gem*-Dihalocyclopropanes. XVIII. Reactions of *gem*-Dibromocyclopropylmethyl Sulfides with Methylolithium. *Acta Chemica Scandinavica*. Ser. B. 1982. Vol. 36. No. 9. Pp. 593-598. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0593.
7. Tishchenko I.G., Kulinkovich O.G., Masalov N.V. *N,N*-Dialkyl-4-oxoalkanamides from *gem*-Dichlorocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1982. Iss. 4. Pp. 268-270. doi: 10.1055/s-1982-29773.
8. Tanabe Y., Wakimura K., Nishii Y., Muroya Y. Synthesis of 2,5-Diaryl-3-halofurans via Regioselective Ring Cleavage of Aryl 3-Aryl-2,2-dihalocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1996. Iss. 3. Pp. 388-392. doi: 10.1055/s-1996-4218.
9. Skell P.S., Sandler S.R. Reactions of 1,1-dihalocyclopropanes with electrophilic reagents. Synthetic route for inserting a carbon atom between the atoms of a double bond. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80. Iss. 8. Pp. 2024-2025. doi: 10.1021/ja01541a070.
10. Le Van Chau, Schlosser M. Silberion-induzierte Ringöffnung von Chlorofluorocyclopropanen. *Synthesis*. 1974. Iss. 2. Pp. 115-116. doi: 10.1055/s-1974-23251.
11. Baird M.S., Hussain H.H. *Journal of Chemical Research. Synopses*. 1988. Iss. 9. P. 292
12. Sandler S.R. Reactions of *gem*-Dihalocyclopropanes with Electrophilic Reagent. Formation of Allyl Derivatives and/ or Dienes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1967. Vol. 32. Iss. 12. Pp. 3876-3881. doi: 10.1021/jo01287a035.
13. Banwell M.G., Reum M.E. *Advances in Strain in Organic Chemistry*. London: JAI Press, 1991. Vol. 1. P. 19.
14. Kenney H.E., Kamanowsky D., Cook L.L., Wrigley A.N. Preparation and etherification reaction of fatty dichlorocyclopropanes. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1964. Vol. 41. Iss. 1. Pp. 82-85. doi: 10.1007/BF02661913.
15. Nozaki H., Shirafuji T., Yamamoto Y. Dehalogenation of Organic Halides by means of Copper(I) Chloride in Dimethyl Sulphoxide. *Tetrahedron*. 1969. Vol. 25. Iss. 16. Pp. 3461-3467. doi: 10.1016/S0040-4020(01)82880-5.
16. Novikov M.A., Volchkov N.V., Lipkind M.B., Nefedov O.M. Copper(I)-catalyzed solvolysis of *gem*-chlorofluoro- and *gem*-bromofluorocyclopropanes. Preparation of 2-fluoroallylic ethers, esters and alcohols. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015. Vol. 180. Pp. 131-143. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.09.001.
17. Korneva O.S., Nefedov O.M., Preparation of allyl alcohols from monohalo- and *gem*-dihalobutylcyclopropanes in the presence of copper and its salts. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1991. Vol. 40. Iss. 11. Pp. 2194-2196. doi: 10.1007/bf00961036.
18. Banwell M.G., Beck D.A., Stanislawski P.C., Sydnes M.O., Taylor R.M. Pyrroles and *gem*-Lihalocyclopropanes as Building Blocks for Alkaloid Synthesis. *Current Organic Chemistry*. 2005. Vol. 9, Iss. 15. Pp. 1589-1600. doi: 10.2174/138527205774370469.
19. Mikhed'kina E.I., Nedel'ko P.V., Prezhdo V.V. Synthesis of Sulfides by Reactions of 1,1-dichloro-2-chloro-methylcyclopropane with S-Nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 41. Iss. 3. Pp. 370-375. doi: 10.1007/s11178-005-0172-4.
20. Aksenov V.S., Terent'eva G.A., Savinykh Yu.V. Nucleophilic Substitution Reactions of Cyclopropane Derivatives. *Russian Chemical Reviews*. 1980. Vol. 49. No. 6. Pp. 549-557. doi: 10.1070/rc1980v049n06abeh002487.

21. Gordon A., Ford R. *The Chemist's companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. New York: Wiley. 1972. 537 p.

22. Günther H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 734 p.

23. Richards S.A. and Hollerton J.C. *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons Ltd. 2023. 273 p.

References (transliterated)

1. Fedorynski M. Syntheses of *gem*-Dihalocyclopropanes and Their Use in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*. 2003. Vol. 103. No. 4. Pp. 1099-1132. doi: 10.1021/cr0100087.
2. Nair V. Formation and Further Transformations of 1,1-Dihalocyclopropanes. *Comprehensive Organic Synthesis*. Oxford: Pergamon press, 1991. Pp. 999-1029. doi: 10.1016/B978-0-08-052349-1.00114-1.
3. Ebner Ch., Carreira E.V. Cyclopropanation Strategies in Recent Total Syntheses. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. No. 18. Pp. 11651-11679. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00798.
4. Banwell M.G., Lehmann A.L., Menon R.S., Willis A.C. New methods for the synthesis of certain alkaloids and terpenoids. *Pure and Applied Chemistry*. 2011. Vol. 83. No. 3. Pp. 411-423. doi: 10.1351/PAC-CON-10-10-21
5. Jendralla H., Cyclopropyl to Allyl Rearrangement. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*. Vol. E 17 c. Stuttgart: Thieme, 1997. P. 2313.
6. Arct J., Skattebol L. Chemistry of *gem*-Dihalocyclopropanes. XVIII. Reactions of *gem*-Dibromocyclopropylmethyl Sulfides with Methylolithium. *Acta Chemica Scandinavica*. Ser. B. 1982. Vol. 36. No. 9. Pp. 593-598. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0593.
7. Tishchenko I.G., Kulinkovich O.G., Masalov N.V. *N,N*-Dialkyl-4-oxoalkanamides from *gem*-Dichlorocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1982. Iss. 4. Pp. 268-270. doi: 10.1055/s-1982-29773.
8. Tanabe Y., Wakimura K., Nishii Y., Muroya Y. Synthesis of 2,5-Diaryl-3-halofurans via Regioselective Ring Cleavage of Aryl 3-Aryl-2,2-dihalocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1996. Iss. 3. Pp. 388-392. doi: 10.1055/s-1996-4218.
9. Skell P.S., Sandler S.R. Reactions of 1,1-dihalocyclopropanes with electrophilic reagents. Synthetic route for inserting a carbon atom between the atoms of a double bond. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80. Iss. 8. Pp. 2024-2025. doi: 10.1021/ja01541a070.
10. Le Van Chau, Schlosser M. Silberion-induzierte Ringöffnung von Chlorofluorocyclopropanen. *Synthesis*. 1974. Iss. 2. Pp. 115-116. doi: 10.1055/s-1974-23251.
11. Baird M.S., Hussain H.H. *Journal of Chemical Research. Synopses*. 1988. Iss. 9. P. 292
12. Sandler S.R. Reactions of *gem*-Dihalocyclopropanes with Electrophilic Reagent. Formation of Allyl Derivatives and/or Dienes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1967. Vol. 32. Iss. 12. Pp. 3876-3881. doi: 10.1021/jo01287a035.
13. Banwell M.G., Reum M.E. *Advances in Strain in Organic Chemistry*. London: JAI Press, 1991. Vol. 1. P. 19.
14. Kenney H.E., Kamanowsky D, Cook L.L., Wrigley A.N. Preparation and etherification reaction of fatty dichlorocyclopropanes. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1964. Vol. 41. Iss. 1. Pp. 82-85. doi: 10.1007/BF02661913.
15. Nozaki H., Shirafuji T., Yamamoto Y. Dehalogenation of Organic Halides by means of Copper(I) Chloride in Dimethyl Sulphoxide. *Tetrahedron*. 1969. Vol. 25. Iss. 16. Pp. 3461-3467. doi: 10.1016/S0040-4020(01)82880-5.
16. Novikov M.A., Volchkov N.V., Lipkind M.B., Nefedov O.M. Copper(I)-catalyzed solvolysis of *gem*-chlorofluoro- and *gem*-bromofluorocyclopropanes. Preparation of 2-fluoroallylic ethers, esters and alcohols. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015. Vol. 180. Pp. 131-143. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.09.001.
17. Korneva O.S., Nefedov O.M., Preparation of allyl alcohols from monohalo- and *gem*-dihalobutylcyclopropanes in the presence of copper and its salts. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1991. Vol. 40. Iss. 11. Pp. 2194-2196. doi: 10.1007/bf00961036.
18. Banwell M.G., Beck D.A., Stanislawski P.C., Sydnes M.O., Taylor R.M. Pyrroles and *gem*-Lihalocyclopropanes as Building Blocks for Alkaloid Synthesis. *Current Organic Chemistry*. 2005. Vol. 9. Iss. 15. Pp. 1589-1600. doi: 10.2174/138527205774370469.
19. Mikhed'kina E.I., Nedel'ko P.V., Prezhdo V.V. Synthesis of Sulfides by Reactions of 1,1-dichloro-2-chloro-methylcyclopropane with S-Nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 41. Iss. 3. Pp. 370-375. doi: 10.1007/s11178-005-0172-4.
20. Aksenov V.S., Terent'eva G.A., Savinykh Yu.V. Nucleophilic Substitution Reactions of Cyclopropane Derivatives. *Russian Chemical Reviews*. 1980. Vol. 49. No. 6. Pp. 549-557. doi: 10.1070/rc1980v049n06abeh002487.
21. Gordon A., Ford R. *The Chemist's companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. New York: Wiley. 1972. 537 p.
22. Günther H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 734 p.
23. Richards S.A. and Hollerton J.C. *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons Ltd. 2023. 273 p.

Відомості про авторів / About the Authors

Міхедькіна Олена Йосипівна (Mikhedkina Olena) – кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1435-3830>; e-mail: olena.mikhedkina@khp.edu.ua

Циганков Олександр Валерійович (Tsygankov Alexandr) – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», провідний науковий співробітник відділу органічної та біоорганічної хімії, Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5298-8450>; e-mail: geminalsystems@gmail.com

Ларіна Ганна Іванівна (Larina Hanna) – старший викладач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-5095-1447>; e-mail: anna.larina@khp.edu.ua