

**ПОЛУПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕНА****К.В. Липин, С.В. Федосеев**

Константин Владимирович Липин \*

Кафедра химической технологии и защиты окружающей среды, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, пр. Московский, 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: lipinkost@mail.ru \*

Федосеев Сергей Владимирович

Кафедра органической и фармацевтической химии, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, пр. Московский, 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: sergey.fedoseev88@gmail.com

*Цель нашей работы – разработать пригодный для масштабирования синтез тетрацианоэтилена и на его основе спроектировать технологическую схему процесса. Для достижения поставленной цели первоначально был разработан способ синтеза тетрацианоэтилена, который состоит из следующих стадий: получение цианодитиоформиата натрия на основе сероуглерода и цианида натрия с применением N,N-диметилформамида в качестве растворителя; получение тетрациано-1,4-дитиина путем обработки цианодитиоформиата натрия хлором; получение тетрацианоэтилена из тетрациано-1,4-дитиина последовательным взаимодействием с цианидом натрия и хлором. Разработанный способ был апробирован в лаборатории, где показал свою пригодность. Далее на основании данного метода была спроектирована технологическая схема процесса. Составлено описание схемы и необходимая последовательность операций. Взаимодействие протекает в реакторах P-1, P-2, P-3. Для перекачивания реакционной массы предусмотрены насосы Н-1-4. Также в технологической схеме присутствует нутч-фильтр Ф-1 для разделения суспензии. Для выделения и очистки полученного тетрацианоэтилена предусмотрен вакуумный испаритель И-1 и сублимационный аппарат СА-1. Для технологической схемы подобрано необходимое оборудование: реактор P-1 с мешалкой и рубашкой объемом 200 л, выполненный из тефлона; два реактора P-2 и P-3 с мешалкой и рубашкой объемом 200 л, материал – стекло; нутч-фильтр Ф-1, изготовленный из толстостенных полипропиленовых труб; сублимационный аппарат СА-1 непрерывного действия. Подбор основного и вспомогательного оборудования производили на основании химических и физико-химических особенностей реагентов, технологических режимов и особенностей проведения процесса. Данный способ получения выгодно отличается использованием простого и дешевого сырья, распространенного в химической промышленности, и использованием стандартного технологического оборудования.*

**Ключевые слова:** тетрацианоэтилен, цианоорганические соединения**SEMI-INDUSTRIAL TECHNOLOGY FOR SYNTHESIS OF TETRACYANOETHYLENE****K.V. Lipin, S.V. Fedoseev**

Konstantin V. Lipin \*

Department of Chemical Technology and Environmental protection, Chuvash State University, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: lipinkost@mail.ru \*

Sergey V. Fedoseev

Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Chuvash State University, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: sergey.fedoseev88@gmail.com

*The goal of our work is to develop a synthesis of tetracyanoethylene suitable for scaling and to design a technological scheme of the process based on it. To achieve this goal, a tetracyanoethylene synthesis method was originally developed, which consists of the following stages: obtaining sodium cyanodithioformate based on carbon disulfide and sodium cyanide using N, N-dimethylformamide as a solvent; obtaining tetracyano-1,4-dithiine by treating sodium cyanodithioformate with chlorine; obtaining tetracyanoethylene from tetracyano-1,4-dithiine by sequential interaction with sodium cyanide and chlorine. The developed method was tested in the laboratory, where it showed its suitability. Therefore, further on the base of this method, a technological scheme of the process was designed. A description of the scheme and the necessary sequence of operations are compiled. The interaction takes place in the reactors R-1, R-2, R-3. Pumps N-1-4 provided the pumping the reaction mass. Also, in the technological scheme there is an F-1 Nutsche filter for separation of the suspension. To isolate and purify the obtained tetracyanoethylene, an I-1 vacuum evaporator and a SA-1 sublimation apparatus are used. The necessary equipment was selected for the technological scheme: P-1 reactor made of Teflon with a volume of 200 l with a stirrer and a jacket; two reactors P-2 and P-3 made of glass with a volume of 200 l with a stirrer and a jacket; Ф-1 Nutsche filter made of thick-walled polypropylene pipes; sublimation apparatus CA-1 continuous. The selection of the main and auxiliary equipment was carried out on the base of the chemical and physico-chemical characteristics of the reagents, technological conditions and the characteristics of the process. This method of obtaining compares favorably with the use of simple and cheap raw materials common in the chemical industry and the use of standard processing equipment.*

**Key words:** tetracyanoethylene, cyano organic compounds

**Для цитирования:**

Липин К.В., Федосеев С.В. Полупромышленная технология синтеза тетрацианоэтилена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 72–79

**For citation:**

Lipin K.V., Fedoseev S.V. Semi-industrial technology for synthesis of tetracyanoethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 6. P. 72–79

**ВВЕДЕНИЕ**

Полицианоорганические соединения с момента синтеза наиболее яркого представителя данного класса – тетрацианоэтилена (ТЦЭ) стали объектом для всестороннего изучения [1-35]. Линейное строение и компактность цианогруппы не создают пространственных затруднений, что исключает стерические затруднения при нуклеофильных и электрофильных реакциях по  $C\equiv N$  связи. Благодаря своему сильному электроноакцепторному эффекту цианогруппа способна активировать другие функциональные заместители и связи в молекуле. Нитрильная функция в молекуле может быть превращена в другие важные функциональные группы, такие как amino-, оксо-, имино-, карбоксильная, сложноэфирная, амидная и другие.

Благодаря вышеперечисленным достоинствам тетрацианоэтилен зарекомендовал себя в синтезе разнообразных гетероциклических соединений. Так на основе ТЦЭ и его аддуктов с кетонами [1-7] были получены производные пиридина [2, 3, 5, 6, 8-18], пирано[3,4-с]пирролов [19], пира-

на [20], 2,7-диоксабицикло[3.2.1]октанов [4, 21, 22], пирролов [7, 23-28], 2,7-диазапиро[4.4]нонов [29-31], 2-окса-7-азаспиро[4.4]нонов [32-34], пирроло[3,4-с]пирролов [9, 35], пирроло[3,4-с]пиридинов [36], новые полицианоорганические анионы [37], производные прегненолона [38, 39], пирролы с дисульфидной связью [23, 28], гликозил производные 2,7-диоксабицикло[3.2.1]октана [40], а также хромофоры и флуоресцентные красители [5, 6, 8, 14, 23, 24, 33, 36].

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, проявляли с помощью УФ облучения, паров иода, термического разложения, элюент – этилацетат. Температуру плавления определяли на приборе OptiMelt MPA100. ИК спектры снимали на приборе ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 SE (электронный удар 70 эВ).

**Получение цианодитиоформиата натрия.**

К раствору 9,8 г (0,2 моль) цианида натрия в 100 мл *N,N*-диметилформамида при 0 °С по каплям при перемешивании в течение 30 мин добавляли 16,72 г (0,22 моль) сероуглерода. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали до 70 °С в течение 3 ч мин, затем охлаждали до -5-0 °С. Выпавший осадок отделяли, раствор направляли на следующую стадию.

Для выделения цианодитиоформиата натрия в твердом виде раствор упаривали под вакуумом, остаток перекристаллизовывали из смеси изопропилового спирта и диэтилового эфира (1:1). Выход 17,0 г, 68%.

**Получение тетрациано-1,4-дитиина.** К раствору цианодитиоформиата натрия в ДМФА добавляли 50 мл ацетонитрила, охлаждали до 0 °С и пропускали газообразный хлор. Реакция проходит за 10 мин, что видно по изменению окраски раствора с темно-красного на желтый. Реакционную массу перемешивали 5 мин при 0 °С, после чего прибавляли 1,5 л воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, перекристаллизовывали из 1,2-дихлорэтана, в котором сера более растворима при низкой температуре, чем тетрациано-1,4-дитиин. Выход 6,85 г, 63% в пересчете на NaCN.

**Получение тетрацианоэтилена.** Суспензию 5,2 г (0,08 моль) цианида натрия в 100 мл ацетонитрила добавляли в течение 15 мин при перемешивании к раствору 6,85 г (0,032 моль) тетрациано-1,4-дитиина в 200 мл ацетонитрила, содержащего 2 мл воды. Реакцию проводили в атмосфере азота при 20 °С. Полученный темно-коричневый раствор, содержащий тетрацианоэтильный ион, охлаждали до температуры -5-0 °С и медленно пропускали газообразный хлор с помощью газоотводной трубки до достижения темного цвета реакционной массы. Раствор нагревали до комнатной температуры, фильтровали от нерастворимого хлорида натрия, раствор упаривали под вакуумом. Полученный остаток сублимировали при 100-200 °С при 0,1 мм.рт.ст. Выход тетрацианоэтилена 1,76 г (43%).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На сегодняшний день существует несколько способов синтеза тетрацианоэтилена. Во всех методах в качестве исходного вещества используют труднодоступный и дорогой малонитрил (динитрил малоновой кислоты), что затрудняет масштабирование данных способов.

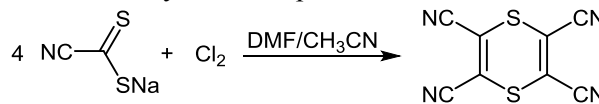
Для создания полупромышленного метода получения тетрацианоэтилена мы решили разра-

ботать новый способ синтеза, который состоит из следующих стадий:

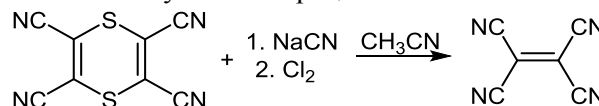
1. Получение цианодитиоформиата натрия:



2. Получение тетрациано-1,4-дитиина:



3. Получение тетрацианоэтилена:



Данный способ получения выгодно отличается использованием простого и дешевого сырья, распространенного в химической промышленности – цианид натрия, сероуглерод и хлор.

При проведении лабораторных экспериментов была подтверждена работоспособность разработанной методики. Особенностью способа является отсутствие применения катализаторов, высоких температур, доступность реагентов и удовлетворительный выход тетрацианоэтилена.

На основе лабораторного метода было решено разработать полупромышленный способ получения тетрацианоэтилена.

Технологическая схема состоит из трех стадий (рисунок).

1. Получение цианодитиоформиата натрия.

В реактор поз. Р-1 подают суспензию 9,8 кг цианида натрия в 100 л диметилформамида. После того, как подача суспензии закончится, входной штуцер закрывают, включают мешалку и начинают подачу сероуглерода. Подают в течение 0,5 ч 16,72 кг сероуглерода, при этом температура реакционной массы не должна превышать 30 °С. Температуру понижают подачей проточной воды в рубашку реактора Р-1. После прибавления всего количества сероуглерода смесь нагревают до 70 °С в течение 3 ч, затем охлаждают до -5-0 °С подачей охлажденного 10 %-го раствора хлорида кальция. Выпавший осадок отделяют, раствор направляют насосом Н-1 в хлоратор Р-2.

2. Получение тетрациано-1,4-дитиина.

Хлоратор поз. Р-2 представляет собой реактор с рубашкой, снабженный мешалкой для создания большего раздела фаз. Для увеличения эффективности реактора подача хлора осуществляется в нижнюю часть аппарата. Хлорирование проводят при охлаждении реактора Р-2 путем подачи охлажденного 10 %-го раствора хлорида

кальция в рубашку аппарата. Хлор пропускают до перехода темно-красной окраски раствора в желтую, после чего поток хлора закрывают и смесь перемешивают еще 0,5 ч. После этого, аппарат продувают азотом для удаления непрореагировавшего хлора. Затем для выделения полупродукта (тетрациано-1,4-дитиина) в реактор Р-2 постепенно подают 150 л воды. На этой стадии необходимо эффективное перемешивание смеси, от которого зависит качество осадка.

Полученную суспензию перекачивают насосом Н-2 на стадию фильтрования в аппарат Ф-1, который представляет собой нутч-фильтр и служит для отделения твердой фазы. Не стоит высушивать осадок тетрациано-1,4-дитиина, так как на следующей стадии требуется наличие в реакционной массе воды. Сточные воды после нейтрализации сбрасывают в канализацию.

### 3. Получение тетрацианоэтилена.

Полученный на предыдущей стадии осадок с влажностью 60% насосом Н-3 подают в реактор Р-3. После поступления полупродукта со стадии фильтрования в реактор подают азот и за-

тем суспензию 5,2 кг цианида натрия в 100 л ацетонитрила. Температуру в аппарате поддерживают 20 °С, охлаждая периодически подачей холодной воды в рубашку аппарата. После прибавления всего количества цианида натрия, смесь перемешивают в течение 10 мин, охлаждают до -5-0 °С подачей охлажденного 10 %-го раствора хлорида кальция. Далее подают хлор и продолжают хлорировать до потемнения реакционной массы, затем подачу хлора прекращают и продолжают перемешивание в течение 30 мин. Полученную реакционную массу перекачивают насосом Н-4 в вакуумный испаритель И-1. Для отгонки ацетонитрила и рекуперации его в схему, в рубашку испарителя И-1 подают горячую воду, создают вакуум и смесь перемешивают. Ацетонитрил отгоняют не полностью для облегчения передачи осадка тетрацианоэтилена в сублимационный аппарат СА-1. В сублиматоре отгоняют ацетонитрил до получения твердого осадка, из которого затем сублимацией при 100-200 °С при разряжении в 0,1 мм.рт.ст. получают 1,76 кг тетрацианоэтилена.

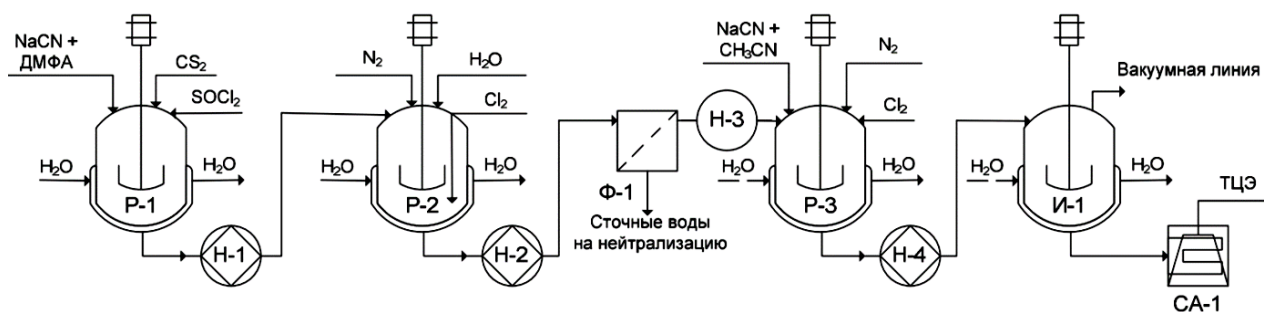


Рис. Схема полупромышленной установки получения тетрацианоэтилена: Р-1, Р-2, Р-3 – реакторы с рубашкой и мешалкой; И-1 – вакуумный испаритель с мешалкой; СА-1 – сублимационный аппарат, Ф-1 – нутч-фильтр закрытого типа; Н-1, Н-2, Н-3, Н-4 – насосы-дозаторы

Fig. Scheme of a semi-industrial apparatus for producing tetracyanoethylene: P-1, P-2, P-3 – reactors with a jacket and a stirrer; И-1 – a vacuum evaporator with a stirrer; СА-1 – sublimation apparatus; F-1 – Nutsche filter of closed type; H-1, H-2, H-3, H-4 – dispensing pumps

Подбор основного и вспомогательного оборудования производили на основании химических и физико-химических особенностей реагентов, технологических режимов и особенностей проведения процесса.

Реактор Р-1 представляет собой аппарат с рубашкой, изготовленный из тефлона, максимальный объем составляет 200 л. В верхней части имеет 3 фланца для загрузки реактивов.

Реактор Р-2 и Р-3 представляют собой аппараты с рубашкой, изготовленные из стекла для возможности визуального контроля реакционной массы, максимальный объем которых составляет 200 л. В верхней части имеет 3 фланца для загрузки реактивов.

Перемешивающее устройство представляет собой лопастную мешалку, соединенную жесткой муфтой с электродвигателем, с соответствующим номинальным числом оборотов.

Нутч-фильтр изготавливается из толстостенных полипропиленовых труб, представляет собой цилиндрический аппарат, внутренняя часть которого разделена перфорированной перегородкой с укрепленной на ней фильтровальной тканью ("спанбонд", нетканый полипропилен). В верхнюю часть заливается взвесь, фильтрат собирается на дне нижней части. Давление создается над перегородкой с помощью нагнетающего насоса, соединенного с нутч-фильтром.

Испаритель И-1 представляет собой толстостенный аппарат с рубашкой, изготовленный из стекла для возможности визуального контроля реакционной массы, максимальный объем которого составляет 200 л. В верхней части имеет 2 фланца для загрузки реакционной массы.

Сублимационный аппарат СА-1 непрерывного действия представляет собой стальную емкость с вакуумной линией, в которой нагрев вещества осуществляется в испарительной ванне с электрическим нагревом. Над поверхностью жидкого расплава размещены охлаждаемые вращающиеся вальцы, на поверхности которых образует-

ся твердый сублимат. Сублимат непрерывно очищается с поверхности вальцев.

Данный способ получения выгодно отличается использованием простого и дешевого сырья, распространенного в химической промышленности, и использованием стандартного технологического оборудования.

#### ВЫВОДЫ

На основании лабораторных экспериментов разработан пригодный для масштабирования синтез тетрацианоэтилена, на его основе составлена технологическая схема процесса и подобрано необходимое оборудование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов О.В., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю., Насакин О.Е. Синтез 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов в отсутствие растворителей. *Журн. орг. химии*. 2016. Т. 52. № 9. С. 1364-1366. DOI: 10.1134/S1070428016090189.
2. Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Ершов О.В., Липин К.В., Леготин С.А., Насакин О.Е. Синтез фотохромных 5,6-диарил-2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов из 3,4-диарил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов. *Журн. орг. химии*. 2014. Т. 50. № 9. С. 1387-1388. DOI: 10.1134/S1070428014090231.
3. Федосеев С.В., Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Яцко А.С., Насакин О.Е. Однореакторный метод синтеза 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов. *Журн. орг. химии*. 2015. Т. 51. № 8. С. 1210-1212. DOI: 10.1134/S1070428015080242.
4. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Tafeenko V.A., Nasakin O.E. Glycine catalyzed diastereoselective domino-synthesis of 6-imino-2,7-dioxabicyclo[3.2.1]octane-4,4,5-tricarbonitriles in water. *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4234-4238. DOI: 10.1039/c5gc00909j.
5. Chunikhin S.S., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Tafeenko V.A. Novel chromophores of cyanopyridine series with strong solvatochromism and near-infrared solid-state fluorescence. *Dyes Pigm.* 2018. V. 156. P. 357-368. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.04.024.
6. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Naidenova A.I., Maksimova V.N., Tafeenko V.A. Synthesis, solution and solid-state fluorescence of 2-diethylaminocinchomeric dinitrile derivatives. *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 34886-34891. DOI: 10.1039/c7ra06217f.
7. Беликов М.Ю., Федосеев С.В., Иевлев М.Ю., Ершов О.В. Перегруппировка 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов в направленном синтезе арилзамещенных 2-(5-гидрокси-3-циано-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден)малонитрилов. *Химия гетероцикл. соед.* 2017. Т. 53. № 9. С. 1057-1060. DOI: 10.1007/s10593-017-2170-1.
8. Ershov O.V., Fedoseev S.V., Belikova M.Yu., Ievlev M.Yu. Domino-synthesis and fluorescence properties of 4-циано-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамиды и 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилы. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 34191-34198. DOI: 10.1039/c5ra01642h.
9. Ершов О.В., Липин К.В., Максимова В.Н., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. Взаимодействие 4-арил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с хлороводородной кислотой. *Журн. орг. химии*. 2009. Т. 45. № 3. С. 484-485. DOI: 10.1134/s1070428009030269.

#### REFERENCES

1. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Nasakin O.E. Solvent-free synthesis of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 9. P. 1353-1355. DOI: 10.1134/S1070428016090189.
2. Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Lipin K.V., Legotin S.A., Nasakin O.E. Synthesis of photochromic 5,6-diaryl-2-chloropyridine-3,4-dicarbonitriles from 3,4-diaryl-4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. N 9. P. 1372-1374. DOI: 10.1134/S1070428014090231.
3. Fedoseev S.V., Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Yatsko A.S., Nasakin O.E. One-pot synthesis of 2-oxo-1,2-dihydropyridine-3,4-dicarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 8. P. 1191-1193. DOI: 10.1134/S1070428015080242.
4. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Tafeenko V.A., Nasakin O.E. Glycine catalyzed diastereoselective domino-synthesis of 6-imino-2,7-dioxabicyclo[3.2.1]octane-4,4,5-tricarbonitriles in water. *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4234-4238. DOI: 10.1039/c5gc00909j.
5. Chunikhin S.S., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Tafeenko V.A. Novel chromophores of cyanopyridine series with strong solvatochromism and near-infrared solid-state fluorescence. *Dyes Pigm.* 2018. V. 156. P. 357-368. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.04.024.
6. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Naidenova A.I., Maksimova V.N., Tafeenko V.A. Synthesis, solution and solid-state fluorescence of 2-diethylaminocinchomeric dinitrile derivatives. *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 34886-34891. DOI: 10.1039/c7ra06217f.
7. Belikov M.Yu., Fedoseev S.V., Ievlev M.Yu., Ershov O.V. Rearrangement of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles in the directed synthesis of aryl-substituted 2-(3-циано-5-гидрокси-1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-илиден)малонитрилы. *Khim. Geterotsikl. Soed.* 2017. V. 53. N 9. P. 1057-1060 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-017-2170-1.
8. Ershov O.V., Fedoseev S.V., Belikova M.Yu., Ievlev M.Yu. Domino-synthesis and fluorescence properties of 4-циано-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамиды и 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилы. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 34191-34198. DOI: 10.1039/c5ra01642h.
9. Ershov O.V., Lipin K.V., Maksimova V.N., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. Reaction of 4-aryl-4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with hydrochloric acid. *Russ. J. Org. Chem.* 2009. V. 45. N 3. P. 475-476. DOI: 10.1134/s1070428009030269.

10. **Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е.** Взаимодействие тетрацианоэтилированных циклогексанонов с водой в кислой среде. *Журн. общ. химии*. 2010. Т. 80. № 10. С. 1757-1758. DOI: 10.1134/S1070363210100373.
11. **Липин К.В., Максимова В.Н., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е.** Трехкомпонентный синтез 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов. *Журн. орг. химии*. 2010. Т. 46. № 4. С. 623-624. DOI: 10.1134/s107042801004038x.
12. **Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е.** Получение 3,4-дициано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2-олятов диэтиламмония. *Журн. орг. химии*. 2010. Т. 46. № 4. С. 621-622. DOI: 10.1134/s1070428010040378.
13. **Ершов О.В., Липин К.В., Насакин О.Е.** Трехкомпонентный синтез метилового эфира 6-алкил-2-галоген-3-цианоизоникотиновой кислоты. *Журн. орг. химии*. 2016. Т. 52. № 7. С. 977-980. DOI: 10.1134/S1070428016070071.
14. **Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Lipin K.V., Naydenova A.I., Tafeenko V.A.** Synthesis and solid-state fluorescence of aryl substituted 2-halogenocinchomeric dinitriles. *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 82227-82232. DOI: 10.1039/c6ra16787j.
15. **Ершов О.В., Липин К.В., Еремкин А.В., Насакин О.Е., Швердов В.П., Федоров П.И., Тафеенко В.А.** Трехкомпонентный домино-синтез 6-гидрокси-2-хлор-1,4,5,6-тетрагидропиридин-3,4,4-трикарбонитрилов. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 53. № 2. С. 223-228. DOI: 10.1134/S1070428017020129.
16. **Липин К.В., Ершов О.В.** Трехкомпонентный синтез 2-галоген-6-метокси-5,6-дигидропиридин-3,4,4(1H)-трикарбонитрилов. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1720-1722. DOI: 10.1134/S1070428017110288.
17. **Липин К.В., Федосеев С.В., Ершов О.В., Тафеенко В.А.** Селективный квази-гидролиз цианогруппы в 6-гидрокси-пиперидин-3,4,4-трикарбонитрилах. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 53. № 12. С. 1792-1796. DOI: 10.1134/S1070428017120077.
18. **Беликов М.Ю., Ершов О.В., Максимова В.Н., Федосеев С.В.** Синтез новых производных 2-галогенцинохмероновой кислоты. *Журн. орг. химии*. 2016. Т. 52. № 8. С. 1224-1225. DOI: 10.1134/S1070428016080248.
19. **Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Tafeenko V.A.** Diastereoselective Cascade Assembly of Functionalized Pyrano[3,4-c]pyrrole Derivatives. *Org. Lett*. 2016. V. 18. N 8. P. 1940-1943. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00867.
20. **Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Milovidova A.G., Tafeenko V.A., Nasakin O.E.** Diastereoselective synthesis of 3,4-dihydro-2H-pyran-4-carboxamides through an unusual regioselective quasi-hydrolysis of a cyano group. *Beilstein J. Org. Chem*. 2016. V. 12. P. 2093-2098. DOI: 10.3762/bjoc.12.198.
21. **Ершов О.В., Липин К.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е.** Трехкомпонентный "домино" синтез 1,8-диалкил-3-галоген-8-метил-6-оксо-2,7-дизабцикло[3.2.1]окт-3-ен-4,5-дикарбонитрилов. *Журн. орг. химии*. 2009. Т. 45. № 3. С. 479-480. DOI: 10.1134/s1070428009030245.
22. **Иевлев М.Ю., Ершов О.В., Миловидова А.Г., Беликов М.Ю., Насакин О.Е.** Новый способ домино-синтеза 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрилов и изучение стереохимических особенностей их формирования и строения. *Химия гетероцикл. соед.* 2015. Т. 51. № 5. С. 457-461. DOI: 10.1007/s10593-015-1720-7.
10. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E.** Reaction of tetracyanoethylated cyclohexanones with water in acidic medium. *Russ. J. Gen. Chem*. 2010. V. 80. N 10. P. 2078-2080. DOI: 10.1134/S1070363210100373.
11. **Lipin K.V., Maksimova V.N., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E.** Three-component synthesis of 2-chloropyridine-3,4-dicarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem*. 2010. V. 46. N 4. P. 617-618. DOI: 10.1134/s107042801004038x.
12. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E.** Synthesis of diethylammonium 3,4-dicyano-5,6,7,8-tetrahydroquinolin-2-olates. *Russ. J. Org. Chem*. 2010. V. 46. N 4. P. 615-616. DOI: 10.1134/s1070428010040378.
13. **Ershov O.V., Lipin K.V., Nasakin O.E.** Three-component synthesis of methyl 6-alkyl-3-cyano-2-halopyridine-4-carboxylates. *Russ. J. Org. Chem*. 2016. V. 52. N 7. P. 970-973. DOI: 10.1134/S1070428016070071.
14. **Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Lipin K.V., Naydenova A.I., Tafeenko V.A.** Synthesis and solid-state fluorescence of aryl substituted 2-halogenocinchomeric dinitriles. *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 82227-82232. DOI: 10.1039/c6ra16787j.
15. **Ershov O.V., Lipin K.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E., Shverdov V.P., Fedorov P.I., Tafeenko V.A.** Tricomponent domino synthesis of 6-hydroxy-2-chloro-1,4,5,6-tetrahydropyridine-3,4,4-tricarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem*. 2017. V. 53. N 2. P. 215-221. DOI: 10.1134/S1070428017020129.
16. **Lipin K.V., Ershov O.V.** Three-component synthesis of 2-halo-6-methoxy-5,6-dihydropyridine-3,4,4(1H)-tricarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem*. 2017. V. 53. N 11. P. 1760-1762. DOI: 10.1134/S1070428017110288.
17. **Lipin K.V., Fedoseev S.V., Ershov O.V., Tafeenko V.A.** Selective quasi-hydrolysis of cyano group in 6-hydroxypiperidine-3,4,4-tricarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem*. 2017. V. 53. N 12. P. 1828-1832. DOI: 10.1134/S1070428017120077.
18. **Belikov M.Y., Ershov O.V., Maksimova V.N., Fedoseev S.V.** Synthesis of new derivatives of 2-halocinchomeric acid. *Russ. J. Org. Chem*. 2016. V. 52. N 8. P. 1217-1219. DOI: 10.1134/S1070428016080248.
19. **Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Tafeenko V.A.** Diastereoselective Cascade Assembly of Functionalized Pyrano[3,4-c]pyrrole Derivatives. *Org. Lett*. 2016. V. 18. N 8. P. 1940-1943. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00867.
20. **Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Milovidova A.G., Tafeenko V.A., Nasakin O.E.** Diastereoselective synthesis of 3,4-dihydro-2H-pyran-4-carboxamides through an unusual regioselective quasi-hydrolysis of a cyano group. *Beilstein J. Org. Chem*. 2016. V. 12. P. 2093-2098. DOI: 10.3762/bjoc.12.198.
21. **Ershov O.V., Lipin K.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E.** Three-component "domino" synthesis of 1,8-dialkyl-3-halo-8-methyl-6-oxo-2,7-diazabicyclo[3.2.1]oct-3-ene-4,5-dicarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem*. 2009. V. 45. N 3. P. 470-471. DOI: 10.1134/s1070428009030245.
22. **Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Milovidova A.G., Belikov M.Yu., Nasakin O.E.** A novel method for the domino synthesis of 6-imino-2,7-dioxabicyclo[3.2.1]octane-4,4,5-tricarbonitriles and studies of stereochemical characteristics of formation and structure thereof. *Khim. Geterotsikl. Soed.* 2015. V. 51. N 5. P. 457-461 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-015-1720-7.

23. **Belikov M.Yu., Fedoseev S.V., Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Tafeenko V.A.** Interaction of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with Lawesson's reagent – a new approach to the synthesis of 2,2'-disulfanediybis(1H-pyrroles). The synthesis of photochromic diarylethene with a disulfide bridge. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 65316-65320. DOI: 10.1039/c5ra11304k.
24. **Belikov M.Yu., Fedoseev S.V., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Tafeenko V.A.** Rearrangement of 4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles to the penta-1,3-diene-1,1,3-tricarbonitrile moiety as an approach to novel acceptors for donor-acceptor chromophores. *Tetrahed. Lett.* 2016. V. 57. P. 4101-4104. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.07.095.
25. **Беликов М.Ю., Ершов О.В., Липовская И.В., Еремкин А.В., Насакин О.Е.** Синтез 5-амино-3Н-пиррол-3,4-дикарбонитрилов на основе тетрацианоэтилированных жирноароматических кетонов. *Журн. орг. химии.* 2011. Т. 47. № 9. С. 1401-1402. DOI: 10.1134/s1070428011090272.
26. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A., Nurieva E.V.** Reaction between 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles and morpholine: regioselective synthesis of 5-amino-2-(morpholin-4-yl)-3-(2-oxoalkyl)-3H-pyrrol-3,4-dicarbonitriles. *Tetrahed. Lett.* 2011. V. 52. N 48. P. 6407-6410. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.09.084.
27. **Беликов М.Ю., Ершов О.В., Липовская И.В., Федосеев С.В., Липин К.В., Насакин О.Е.** Реакции гидролиза и ацилирования иминогруппы E/Z-изомеров 3,4-диалкил-8-амино-1-имино-6-морфолин-4-ил-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилов. *Журн. орг. химии.* 2013. Т. 49. № 8. С. 1211-1214. DOI: 10.1134/S1070428013080162.
28. **Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Ершов О.В., Тафеенко В.А.** Восстановительное алкилирование дисульфидов. синтез 2-(алкилсульфанил)-1H-пиррол-3-карбонитрилов. *Журн. орг. химии.* 2016. Т. 52. № 12. С. 1793-1796. DOI: 10.1134/S1070428016120125.
29. **Fedoseev S.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Lipin K.V., Bardasov I.N., Nasakin O.E., Tafeenko V.A.** Domino synthesis of 3-amino-8-hydroxy-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro[4.4]non-3-ene-4-carbonitriles. *Tetrahed. Lett.* 2013. V. 54. N 17. P. 2143-2145.
30. **Федосеев С.В., Беликов М.Ю., Липин К.В., Ершов О.В., Насакин О.Е.** Синтез 3-амино-8-гидрокси-2-метил-1,6-диоксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов. *Журн. орг. химии.* 2015. Т. 51. № 8. С. 1208-1209. DOI: 10.1134/S1070428015080230.
31. **Федосеев С.В., Липин К.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Тафеенко В.А.** Синтез 9-алкил-8-метокси-8-метил-1,3,6-триоксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нонан-4-карбонитрилов. *Журн. орг. химии.* 2016. Т. 52. № 11. С. 1613-1616. DOI: 10.1134/S1070428016110105.
32. **Беликов М.Ю., Ершов О.В., Липовская И.В., Федосеев С.В., Насакин О.Е.** Spiрогетероциклизация 4-арил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов в производные 3H-пиррола – 2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триены. *Журн. орг. химии.* 2013. Т. 49. № 6. С. 880-882. DOI: 10.1134/s1070428013060110.
33. **Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Беликова И.В., Ершов О.В., Тафеенко В.А., Суражская М.Д.** Направленный синтез новых спиросочлененных фотохромов диарилэтен нового ряда. *Химия гетероцикл. соед.* 2015. Т. 51. № 6. С. 518-525. DOI: 10.1007/s10593-015-1731-4.
34. **Беликов М.Ю., Ершов О.В.** Различные направления взаимодействия 1-(2-оксоциклоалкил)-этан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с водным аммиаком. *Журн. орг. химии.* 2019. Т. 55. № 4. С. 547-553. DOI: 10.1007/s10593-017-2155-0.
23. **Belikov M.Yu., Fedoseev S.V., Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Tafeenko V.A.** Interaction of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with Lawesson's reagent – a new approach to the synthesis of 2,2'-disulfanediybis(1H-pyrroles). The synthesis of photochromic diarylethene with a disulfide bridge. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 65316-65320. DOI: 10.1039/c5ra11304k.
24. **Belikov M.Yu., Fedoseev S.V., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Tafeenko V.A.** Rearrangement of 4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles to the penta-1,3-diene-1,1,3-tricarbonitrile moiety as an approach to novel acceptors for donor-acceptor chromophores. *Tetrahed. Lett.* 2016. V. 57. P. 4101-4104. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.07.095.
25. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Lipovskaya I.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E.** Synthesis of 5-amino-3H-pyrrole-3,4-dicarbonitriles from 4-aryl-4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. N 9. P. 1426-1427. DOI: 10.1134/s1070428011090272.
26. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A., Nurieva E.V.** Reaction between 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles and morpholine: regioselective synthesis of 5-amino-2-(morpholin-4-yl)-3-(2-oxoalkyl)-3H-pyrrol-3,4-dicarbonitriles. *Tetrahed. Lett.* 2011. V. 52. N 48. P. 6407-6410. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.09.084.
27. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Lipovskaya I.V., Fedoseev S.V., Lipin K.V., Nasakin O.E.** Hydrolysis and acylation of imino group in E/Z-isomers of 3,4-dialkyl-8-amino-1-imino-6-morpholin-4-yl-2-oxa-7-azaspiro[4.4]nona-3,6,8-triene-9-carbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 8. P. 1195-1198. DOI: 10.1134/S1070428013080162.
28. **Fedoseev S.V., Belikov M.Yu., Ershov O.V., Tafeenko V.A.** Reductive alkylation of disulfides. Synthesis of 2-(alkylsulfanyl)-1H-pyrrole-3-carbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 12. P. 1784-1784. DOI: 10.1134/S1070428016120125.
29. **Fedoseev S.V., Ershov O.V., Belikov M.Yu., Lipin K.V., Bardasov I.N., Nasakin O.E., Tafeenko V.A.** Domino synthesis of 3-amino-8-hydroxy-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro[4.4]non-3-ene-4-carbonitriles. *Tetrahed. Lett.* 2013. V. 54. N 17. P. 2143-2145.
30. **Fedoseev S.V., Belikov M.Y., Lipin K.V., Ershov O.V., Nasakin O.E.** Synthesis of 3-amino-8-hydroxy-2-methyl-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro[4.4]non-3-ene-4-carbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 8. P. 1189-1190. DOI: 10.1134/S1070428015080230.
31. **Fedoseev S.V., Lipin K.V., Ershov O.V., Belikov M.Y., Tafeenko V.A.** Synthesis of 9-alkyl-8-methoxy-8-methyl-1,3,6-trioxo-2,7-diazaspiro[4.4]nonane-4-carbonitriles. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 11. P. 1606-1609. DOI: 10.1134/S1070428016110105.
32. **Belikov M.Yu., Ershov O.V., Lipovskaya I.V., Fedoseev S.V., Nasakin O.E.** Spiro heterocyclization of 4-aryl-4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles to 3H-pyrrole derivatives, 2-oxa-7-azaspiro[4.4]nona-3,6,8-trienes. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 6. P. 864-866. DOI: 10.1134/s1070428013060110.
33. **Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Belikova I.V., Ershov O.V., Tafeenko V.A., Surazhskaya M.D.** Directed synthesis of new spiro-fused photochromes of diarylethene series. *Khim. Geterotsykl. Soed.* 2015. V. 51. N 6. P. 518-525 (in Russian). DOI: 10.1007/s10593-015-1731-4.
34. **Belikov M.Yu., Ershov O.V.** Different Directions of the Reaction of 1-(2-Oxocycloalkyl)-ethane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with Aqueous Ammonia. *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. N 4. P. 456-461. DOI: 10.1007/s10593-017-2155-0.

35. Федосеев С.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Липин К.В., Насакин О.Е., Тафеенко В.А. Направленный синтез алкилзамещенных пирроло[3,4-с]пиррол-1,3,4,6-тетраонов. *Журн. орг. химии*. 2013. Т. 49. № 11. С. 1679-1682. DOI: 10.1134/S107042801311016X.
36. Ershov O.V., Fedoseev S.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu. 2-Pyridone-based fluorophores: Synthesis and fluorescent properties of pyrrolo[3,4-c]pyridine derivatives. *Dyes Pigm.* 2016. V. 134. P. 459-464. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.07.037.
37. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. Получение нового органического аниона взаимодействием 4-арил(гетерил)-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с аммиаком. *Журн. орг. химии*. 2010. Т. 46. № 4. С. 604-605. DOI: 10.1134/s1070428010040299.
38. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. Прегненолон и ацетат 16-дегидропрегненолона в реакциях с тетрацианоэтиленом. *Журн. орг. химии*. 2010. Т. 46. № 7. С. 1090-1091. DOI: 10.1134/s1070428010070225.
39. Беликов М.Ю., Ершов О.В. Синтез 3 $\beta$ -гидрокси-20-оксо-23,24,24-трициано-21-нор-17 $\beta$ -холан-5,21-диен-24-идов аминия на основе тетрацианоэтилированного прегненолона. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 53. № 6. С. 930-932. DOI: 10.1134/S1070428017060227.
40. Иевлев М.Ю., Ершов О.В., Миловидова А.Г., Беликов М.Ю., Насакин О.Е. Синтез полифункциональных гликозилпроизводных 2,7-диоксабицикло[3.2.1]октана. *Журн. орг. химии*. 2016. Т. 52. № 8. С. 1226-1228. DOI: 10.1134/S107042801608025X.
35. Fedoseev S.V., Ershov O.V., Belikov M.Y., Lipin K.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A. Directed synthesis of alkyl-substituted pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,3,4,6-tetraones. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 11. P. 1661-1665. DOI: 10.1134/S107042801311016X.
36. Ershov O.V., Fedoseev S.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu. 2-Pyridone-based fluorophores: Synthesis and fluorescent properties of pyrrolo[3,4-c]pyridine derivatives. *Dyes Pigm.* 2016. V. 134. P. 459-464. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.07.037.
37. Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. Synthesis of a new organic anion by reaction of 4-aryl(hetaryl)-4-oxobutane-1,1,2,2-tetracarbonitriles with ammonia. *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. N 4. P. 597-598. DOI: 10.1134/s1070428010040299.
38. Belikov M.Yu., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. Reactions of pregnenolone and 16-dehydropregnenolone acetate with tetracyanoethylene. *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. N 7. P. 1090-1091. DOI: 10.1134/s1070428010070225.
39. Belikov M.Yu., Ershov O.V. Synthesis of aminium 23,24,24-tricyano-3 $\beta$ -hydroxy-20-oxo-21-nor-17 $\beta$ -cholane-5,21-dien-24-ides from tetracyanoethylated pregnenolone. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. N 6. P. 946-949. DOI: 10.1134/S1070428017060227.
40. Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Milovidova A.G., Belikov M.Yu., Nasakin O.E. Synthesis of polyfunctional glycosyl derivatives of 2,7-dioxabicyclo[3.2.1]octane. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 8. P. 1220-1222. DOI: 10.1134/S107042801608025X.

Поступила в редакцию 20.12.2019  
Принята к опубликованию 17.04.2020

Received 20.12.2019  
Accepted 17.04.2020