

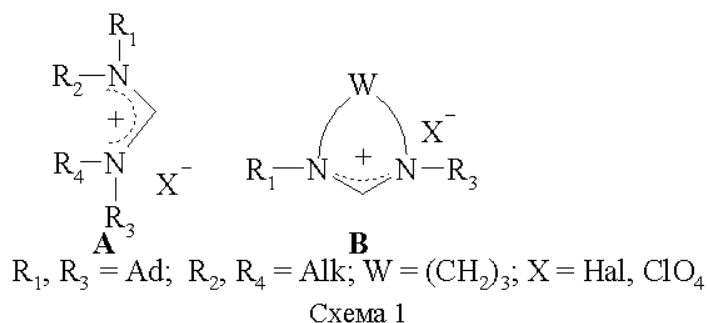
УДК 547.298.5+547.853.5

НОВІ РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ Й ЕЛІМІНУВАННЯ-ВКЛИНЕННЯ ДІАМІНОКАРБЕНІВ З АЛІФАТИЧНИМИ НІТРИЛАМИ

В літературі відомі стабільні діамінокарбени, що виділяються в кристалічному стані і утворюються при депротонуванні відповідних амідинієвих солей сильними основами. Такими похідними є перші представники ряду 1,3-діарилімідазолін-2-іліденів, виділені Ардуенго і співроб. [1,2], біс(діізопропіламіно)карбен, синтезований Олдером і співавт. [3], 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-ілідени [4,5], 1,3-діалкіл-1,3-діарилдіамінокарбени [6] і діазепан-2-ілідени [7]. Крім реакцій зі сполуками металів, перетворення цих типів карбенів залишаються майже невідомими, зокрема з органічними реагентами. Одною з перспективних реакцій стабільних нуклеофільних карбенів, що виконана вперше Ванціком і співавт. [8-10], а також пізніше іншими дослідниками в експериментах *in situ* [11], була реакція вклинення у С-Н-кислотні зв'язки різних сполук (кетонів, сульфонів, нітрилів, нітрометану). Для карбенів, що виділяються в індивідуальному стані, зокрема, 1,3-діалкілбензімідазол-2-іліденів, 1-алкіл-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів [12-15], 1,3-димезитилімідазолін-2-ілідену [16] вперше проведено реакції з ацетонітрилом, диметилсульфоном, ацетиленами. Подібні перетворення для високоосновних біс(діалкіламіно)карбенів ще невідомі. Однак, реакції вклинення могли б привести до нових похідних циклічних або ациклічних діамінометанів, аналоги яких можуть виявляти незвичайні властивості: при нагріванні переходити в карбени [14,15], характеризуватися властивостями прихованих карбенів (криптокарбенів) у реакціях з органічними та неорганічними електрофілами [17,18], виявляти відновні властивості, бути перспективними як в синтетичному аспекті, так і в плані пошуку нових біологічно активних сполук. Синтез і перетворення високоосновних структур діамінокарбенів зі значним стеричним захистом, наприклад, адамантилвмісних, не відомі.

В даній роботі нами вивчено шляхи перетворень ациклічних і циклічних ді(1-адамантил)вмісних діамінокарбенів з аліфатичними нітрилами – ацетонітрилом і пропіонітрилом. Для реалізації поставлених завдань спочатку слід було розробити синтез прекурсорів вказаних типів діамінокарбенів: ациклічного і циклічного типу, зокрема, четвертинних солей амідинію і 5,6-дигідро-4Н-піримідинію, які містять в положеннях 1,3 1-адамантильні замісники.

До синтезу цільових діадамантилзаміщених амідинієвих солей ациклічного (А) і циклічного типу (В) (схема 1) можливо було підійти шляхом прямого алкілування 1,3-ді(1-адамантил)амідину (1) (схема 2) моно- та дигалогеноалканами. Однак, раніше [19] нами було показано, що взаємодія (1) з алкілгалогенідами переважно веде до продуктів дегідрогалогенування останніх з утворенням незаміщених солей амідинію (1·HX). Слід зазначити, що близькі за рівнем основності до (1), але стерично відкритіші формамідини легко алкілюються (через стадію утворення триалкілформамідинів) в тетраалкілзаміщені формамідинієві солі при дії активних алкілгалогенідів (метил-, етил-, бензиліодиду, тощо) [20].



Амідин (1), все ж вдалося проалкілювати великим надвишком йодометану лише в присутності сильної основи (гідрид кальцію в середовищі ацетонітрилу), причому очікуваної кватернізації (1) у цих

умовах не спостерігалось, а з реакційної маси був виділений лише монометилзаміщений гідродид амідину (**2·HI**), при обробці якого метоксидом натрію з виходом 64% утворюється метилзаміщений амідин (**2**) (схема 2).

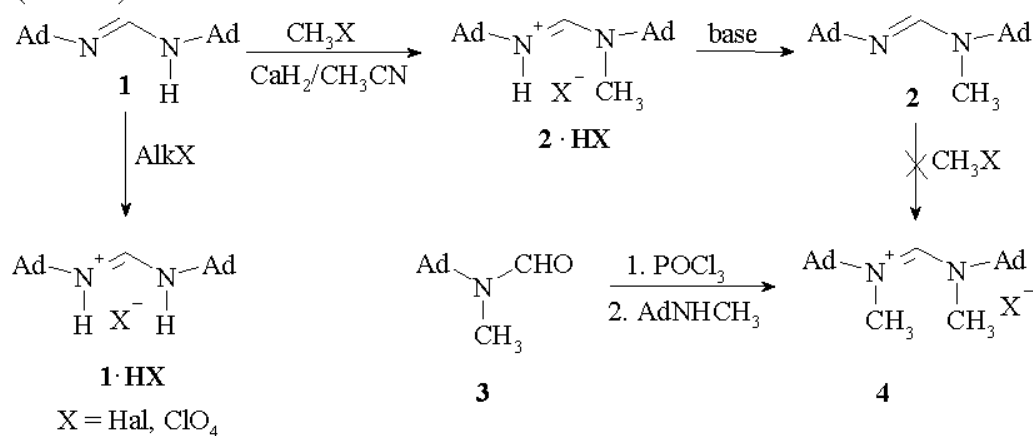


Схема 2

Спроби кватернізації амідину (**2**) дією 5-6-кратного надлишку йодометану в ацетонітрилі у присутності гідриду кальцію призводили до важкорозділюваних сумішей змінного складу гідродиду (**2**) і цільової четвертинної солі (**4**) (вміст якої не перевищував 10-20%, згідно даних спектрів ЯМР ¹H).

Враховуючи низьку ефективність кватернізації амідинів (**1**, **2**), для синтезу ациклічної амідинієвої солі (**4**) нами застосовано реакцію Вільсмайера в модифікації Бредерка. Аналогічний підхід був раніше використаний Олдером [3] для синтезу тетраізопропіламінії хлориду, однак для похідних адамантану, властивості яких відрізняються від інших алкільних похідних амідинів, цей спосіб застосовано нами вперше. Отже, при послідовній дії на *N*-метил-*N*-(1-адамантил)формамід (**3**) трихлорфосфороксиду і *N*-метил-(1-адамантил)аміну в бензені з наступним обміном йонів у воді на перхлорат нами вперше одержана четвертинна ациклічна сіль – *N,N'*-диметил-*N,N'*-ді(1-адамантил)амідинієвий перхлорат (**4**) з виходом 60%. В даному випадку слід вказати на перевагу запропонованого нами варіанту синтезу солі (**4**) в киплячому бензені з наступною екстракцією продукту водою над етерною методикою Олдера, за якою вихід цільової тетраізопропіламінієвої солі складає 28%.

На відміну від реакцій нуклеофільного заміщення з галогеноалканами, амідин (**1**) здатен реагувати за механізмом нуклеофільного приєднання до електрофільних центрів, які легко поляризуються. Алкілування амідину (**1**) нами було досліджене на прикладі реакцій з акрилонітрилом і епіхлоргідрином (схема 3).

В першому випадку, реакція (**1**) з 3-4-х кратним надвишком акрилонітрилу в середовищі ацетонітрилу проходить за 2-2.5 год. з утворенням ціаноетильного похідного (**5**) – єдиного продукту приєднання акрилонітрилу до NH-групи амідину (**1**) (вихід 94%).

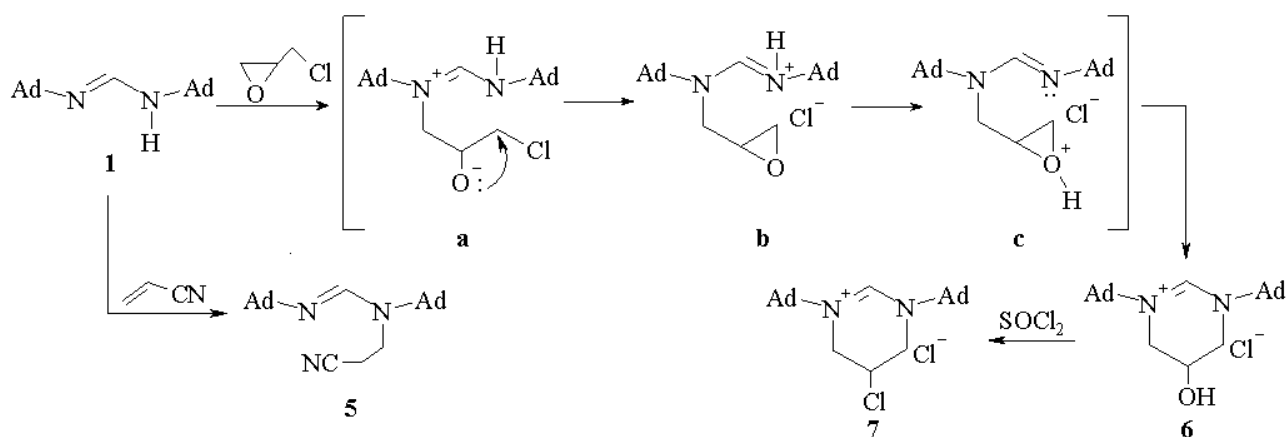


Схема 3

Взаємодія амідину (1) з епіхлоргідрином проходить, імовірно, за механізмом приєднання-заміщення, результатом якого є циклізація продукту приєднання епіхлоргідрину до амідину з утворенням 5-гідрокси-5,6-дигідро-4*H*-піримідинієвої солі (6) з виходом 88% (схема 3). Реакція завершується за 15-20 хв. у надвишку епіхлоргідрину, який виконує роль реагента і розчинника. Легкість перебігу цієї реакції в напрямку циклізації обумовлена декількома факторами. Після першої стадії приєднання епіхлоргідрину до амідину, в результаті якої розкривається епоксидний цикл, далі проходить реакція внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення в етиленхлоргідриновій солі (а) з утворенням гліцидиламідинієвої солі (b), яка, імовірно, при каталізі кислим NH^+ -протоном амідинієвого фрагменту молекули, через інтермедіат (c) внутрішньомолекулярно циклізується з утворенням піримідинієвої солі (6). Остання випадає в осад з реакційної суміші (методика одержання, константи і спектральні характеристики (6) наведені у роботі [21]). На користь наведеного маршруту реакції вказує той факт, що в аналогічному експерименті з циклізації менш основного ди-(*n*-толіл)формаідину з епіхлоргідрином для зміщення рівноваги в бік сполуки (b) і далі продукту реакції необхідно додавати до реакційної маси надлишок перхлорату натрію, який виводить зі сфери реакції хлорид-аніон. Останній прискорює олігомеризацію оксиранового циклу в інтермедіаті типу (b) (схема 3), що значно зменшує вихід відповідної піримідинієвої солі. Але у випадку перетворення амідину (1) виведення хлорид-йону зі сфери реакції відбувається за рахунок утворення малорозчинної солі (6).

Сіль (6) модифікували далі у відповідне хлоропохідне (7) шляхом взаємодії з надлишком тіонілхлориду. Реакція завершується за 1.5 год. при кип'ятінні тіонілхлориду, який в даному випадку виступає як реагент і розчинник (вихід солі (7) майже кількісний).

Склад і будову синтезованих солей (4, 6, 7) підтверджено даними елементного аналізу і характеристиками спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C .

Характерною особливістю спектрів ЯМР ^1H сольових структур (4, 6, 7) є наявність сигналу *мезо*-протона в області δ 7.77-7.86 м.ч. Метильні групи ациклічної солі (4) проявляються синглетом (3.19 м.ч.), тобто є еквівалентними, а сигнали адамантільних груп – мультиплетом з трьох груп сигналів з хімічними зсувами в області 1.66-2.16 м.ч. Слід відмітити несподівано мале зміщення ($\Delta\delta$ 0.03 м.ч.) в слабке поле сигналу *мезо*-протона в спектрі солі (4) у відношенні до аналогічного сигналу в спектрі метиламідину (2). Цікаво, що для ароматичних систем триазол – триазолієва сіль різниця у хімічних зсувах *мезо*-протонів, пов'язана з акцепторним впливом позитивно зарядженого азолієвого катіона, складає, в середньому, $\Delta\delta$ 1.7-1.8 м.ч. [22].

В спектрі ЯМР ^{13}C ациклічної солі (4) характерний сигнал *мезо*-атома карбону проявляється в області 153.7 м.ч., що несуттєво відрізняється від значення хімічного зсуву для тетраізопропіламідинієвої солі Олдера (151.1 м.ч.). Сигнал *іпсо*-атомів вуглецю адамантільних груп (4) (61.55 м.ч.) закономірно зміщений на 10 м.ч. в слабке поле відносно аналогічного сигналу незаміщеного амідину (1) [19], що зумовлене електроноакцепторним впливом позитивно зарядженого амідинієвого катіона. Сигнали інших каркасних атомів карбону адамантільних замісників зазнають незначних зміщень у сильне поле на 1-5 м.ч. відносно аналогічних сигналів в амідині (1). Сигнал еквівалентних метильних груп солі (4) проявляється в області 32.7 м.ч.

В спектрі ЯМР ^1H гідроксизаміщеної солі (6) спостерігаються п'ять груп сигналів протонів, які віднесені до *мезо*-протона (7.77 м.ч.), гідрокси-групи (5.39 м.ч.), мультиплету СН-протона циклу (4.26 м.ч.), двох метиленових ланок циклу (3.51-3.27 м.ч.) і мультиплету адамантільних протонів (2.16-1.65 м.ч.) відповідно (див. [21]). Для солі (7) спостерігається незначне зміщення сигналу *мезо*-протона (7.86 м.ч.) та відсутнє зміщення мультиплету СН-протона циклу (5.06 м.ч.) в бік слабкого поля, а мультиплет метиленових ланок циклу зміщений на 0.3-0.4 м.ч. в ділянку слабшого поля (3.91-3.63 м.ч.) відносно аналогічних сигналів солі (6). Лише область сигналів адамантільних протонів (7) не зазнає змін (1.65-2.16 м.ч.).

Таким чином, нами були одержані нові представники стерично екранованих солей-прекурсорів діамінокарбенів ряду амідинію (4) і 5,6-дигідро-4*H*-піримідинію (6).

Далі з метою дослідження напрямків взаємодії генерованих *in situ* відповідних діамінокарбенів з С-Н-кислотами проведено депротонування двох (циклічної і ациклічної) солей ряду 1,3-ді(1-адамантил)-5,6-дигідро-4*H*-піримідинію (7) і 1,1,3,3-тетраметиламідинію (4) гібридом натрію в ацетонітрилі або пропіонітрилі.

Взаємодія солі (7) проводилася з двократним надлишком гібриду натрію в ацетонітрилі, оскільки

вона містить два реакційних центри здатних депротонуватися. Реакція проходить протягом 1 год. при кімнатній температурі та незначному нагріванні в кінці процесу (до 40-45⁰C) за участю двох реакційних центрів, внаслідок чого відбувається вклинення проміжного карбену в С-Н-зв'язок ацетонітрилу і, одночасно, утворення олефінового зв'язку, кон'югованого з діамінометановим фрагментом NCN молекули ціанометилтетрагідропіримідину (**8**), який при охолодженні випадає з реакційної маси з виходом 74% (схема 4).

Взаємодія ациклическої солі (**4**) з гідридом натрію в ацетонітрилі відбувається впродовж 1,5 год. при кімнатній температурі. На відміну від реакції за участю солі (**7**), в даному випадку стійкого продукту вклинення проміжного карбену в С-Н-зв'язок ацетонітрилу не було зафіксовано, а замість цього спостерігався розпад амідного NCN фрагменту молекули (**4**) з утворенням *N*-метил-(1-адамантил)аміну і 1-ціано-2-(*N*-метил-*N*-(1-адамантил)етилена (**9**) (схема 4).

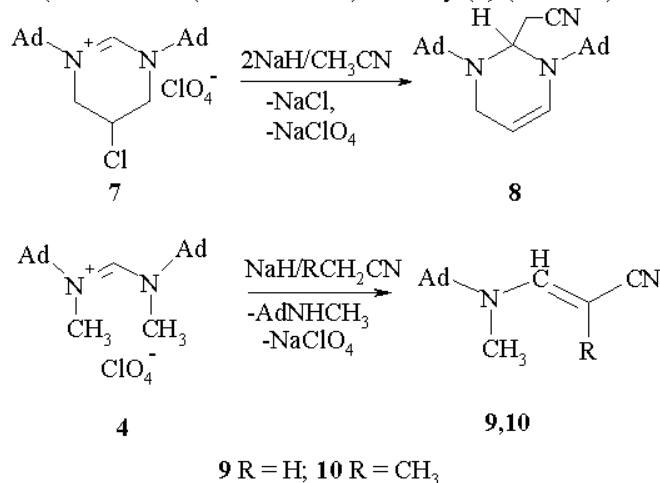


Схема 4

Можна передбачити два шляхи утворення ціаноетилену (**9**): в результаті розпаду ціанометильного похідного (с) (шлях I, схема 5), або фрагментарного розщеплення карбено-ацетонітрильного сольвату (а) (шлях II, схема 5).

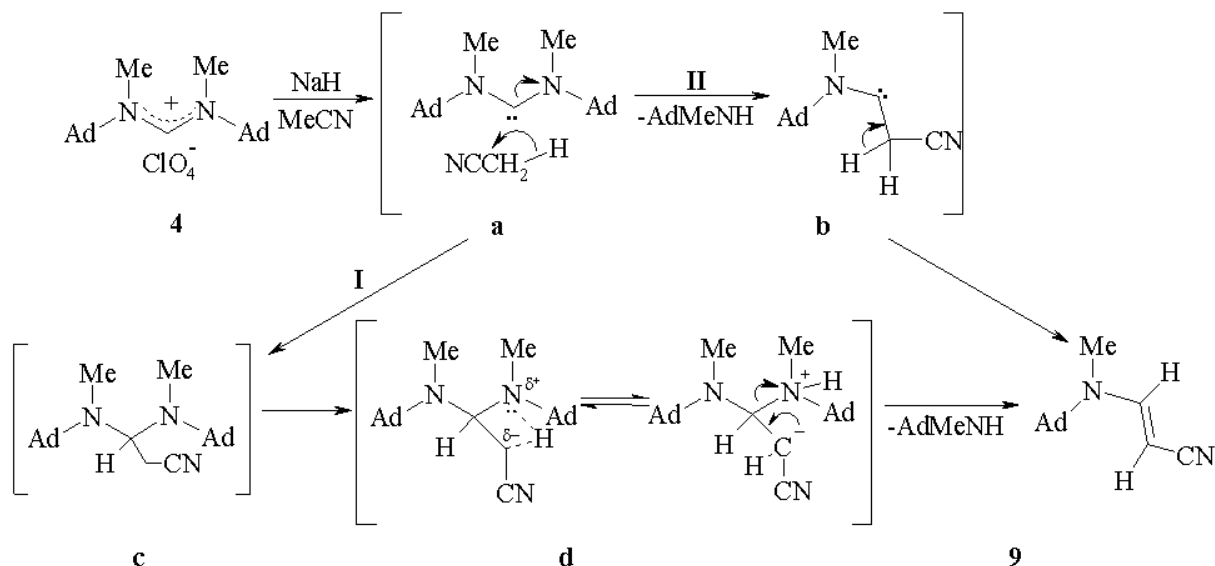


Схема 5

В першому випадку (шлях I), елімінування метиламіноадамтану відбувається в *мезо*-йоні (**d**) з формуванням подвійного зв'язку ціаноетилену (**9**). Такий шлях перетворення можна розглядати як карбеновий варіант реакції Гофмана, в якій відбувається розщеплення четвертинних амонієвих солей під дією основ.

Інший імовірний шлях перетворення (4)→(9) передбачає розпад карбену (а) (шлях II) з відщепленням амід-аніоном протона від сольватованої з ним молекули ацетонітрилу, утворенням метиламіноадамтану і нестійкої карбенової частки (b), подальша стабілізація якої з переносом протона дає сполуку (9).

Перший напрямок перетворень солі (4) в ціаноетилен (9) здається малоімовірним, оскільки всі синтезовані дотепер ціанометильні похідні є стійкими сполуками за нормальних умов [12-16] і не виявляють здатності до розпаду або депротонування невеликими надлишками гідриду натрію в умовах експерименту. З іншого боку, для всіх відомих на сьогодні ациклічних діамінокарбенів подібні процеси саморозпаду не спостерігалися. Виключенням є лише приклад саморозпаду в ряду діаміногідразінокарбенів, який, однак, проходить за радикальним механізмом в температурному інтервалі (-5÷20⁰C) з утворенням суміші амідину та іміну формальдегіду (або оксамідину) [23].

Аналогією знайденого нами перетворення в ряду діамінокарбенів, може бути відкрите Бертраном і співр. [24] нуклеофільне заміщення фосфонієвої групи при карбеновому центрі у фосфоніоамінокарбенах на тіоарильні, оксиарильні і діарилфосфінові фрагменти з утворенням нових аміногі-, аміноокси- і амінофосфінокарбенів, відповідно, що демонструє електрофільні властивості вказаних карбенів. В іншій роботі [25], Клеменс зі співавт. на прикладі реакцій діалкілдіарилформаїдинієвих солей виявив два напрямки перетворень: у випадку з вторинними амінами, феніллітієм, алкоксидами і навіть гідридом натрію спостерігалось приєднання нуклеофілів до *мезо*-карбенового атома солі з утворенням відносно стійких похідних діамінометанів. Взаємодія солі з меркаптид-аніонами і первинними амінами в присутності гідриду натрію приводила, формально, до нуклеофільного заміщення арилалкіламінового фрагменту молекули амідинієвої солі на димеркапто- або іміногрупу. Автори припустили, що ймовірним напрямком такого перетворення може бути елімінування *N*-метиланліну від ортоформаїду, який утворюється на початковій стадії реакції, однак детально цей шлях не вивчався.

Для експериментальної перевірки можливості перетворення (4)→(9) нами була проведена реакція депротонування солі (4) під дією гідриду натрію в дейтероацетонітрилі. Аналіз ЯМР ¹H спектру дейтерованого продукту (11) (схема 6) дозволяє зробити висновок, що процес депротонування солі (4) відбувається, в першу чергу, за рахунок відриву *мезо*-CH-протона солі, а два атоми дейтерію надходять до молекули ціаноетилену (11) від молекули розчинника CD₃CN. В результаті, в спектрі сполуки (11) не спостерігаються сигнали протонів етиленового фрагменту молекули в області 6.95 м.ч. і 3.55 м.ч., які характерні недейтерованому зразку (9).

Отже, найвірогіднішим шляхом перетворення (4)→(9(11)) слід вважати узгоджене нуклеофільне заміщення ціанометанідним аніоном ацетонітрилу діалкіламіногрупи діамінокарбену в сольватному діамінокарбеновому комплексі (а) (схема 6). Нерівноважність реакції забезпечує саме міграція дейтрона на карбеновий центр в інтермедіаті (b).

Спостереження утворення дідейтероціаноетилену (11) підтверджує меншу імовірність каталітичного приєднання ацетонітрилу до солі (4), тому що в цьому випадку біля атома C(N) в продукті реакції повинний був залишитися атом гідрогену.

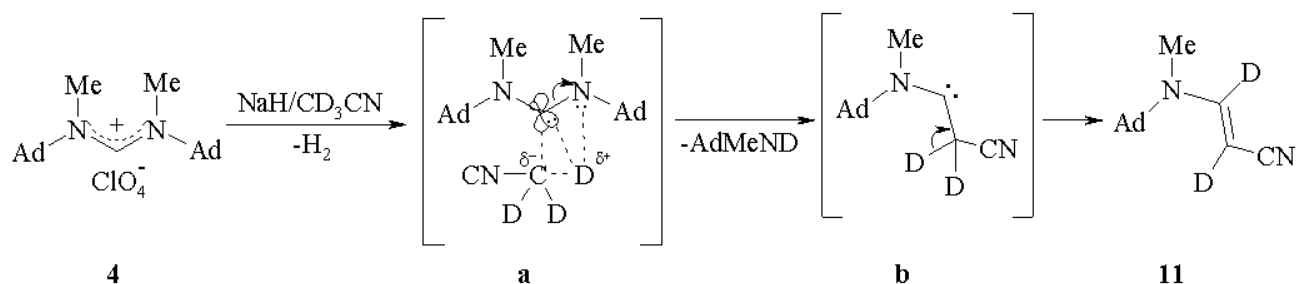


Схема 6

Для ініціювання і проведення реакції ациклічної солі (4) з гомологом ацетонітрилу – пропіонітрилом необхідні більш жорсткі умови (нагрівання при 45-50⁰C) протягом 1 год., що може бути пов'язане з меншою C-H-кислотністю і рухливістю атомів гідрогену метиленової ланки пропіонітрилу. В результаті такої взаємодії (схема 4), аналогічно реакції в ацетонітрилі, утворюється продукт вклинення карбенового *мезо*-карбенового атома проміжного карбену в C-H-зв'язок пропіонітрилу і одночасне

відщеплення молекули метиламіноадамтану, що веде до похідного (10) з виходом 83%.

Склад і структура продуктів (8, 9, 10) були підтверджені даними елементного аналізу, характеристиками ЯМР ^1H і ^{13}C спектрів і методом мас-спектрометрії для ціаноетилену (9).

Найбільш характерними сигналами в ЯМР ^1H спектрі сполуки (9) є два дублети олефінових С-Н-протонів ціаноетильного фрагменту молекули з хімічними зсувами 3.55 м.ч. і 6.95 м.ч. і константою спин-спінової взаємодії 13,3 Гц, що свідчить про *транс*-структуру молекули відносно подвійного зв'язку. Метильна група проявляється в області 2.0 м.ч., а сигнали протонів адамантільної групи в області 1.12-1.74 м.ч. дещо зміщені в сильне поле відносно аналогічних сигналів у вихідній солі (4).

В спектрі ЯМР ^{13}C ціаноетилену (9) характерними є сигнали атома карбону нітрильної групи (122,7 м.ч.) і атомів карбону олефінового фрагменту (148.8 і 60.8 м.ч., відповідно). Сигнал атома карбону метильної групи і *іпсо*-карбону адамантилу (28.9 і 57.1 м.ч., відповідно), дещо зміщені в сильне поле порівняно з аналогічними сигналами для сольової структури (4), що свідчить про слабшу взаємодію атома нітрогену з ціаноетильним фрагментом молекули порівняно з випадком позитивно зарядженого аміднієвого йону солі (4).

Слід зазначити, що в спектрі ЯМР ^1H ціаноетилену (10) спостерігається зміщення сигналів протонів груп, зв'язаних з атомом нітрогену, в слабке поле, а інших сигналів в сильне поле відносно аналогічних сигналів в сполуці (9). Так, сигнали адамантільних протонів в спектрі сполуки (10) зміщені в слабке поле на 0.38-0.53 м.ч. і проявляються в області 1.65-2.16 м.ч., характерної для області хімічних зсувів вихідної солі (4). Сигнал метильної групи CH_3N ціаноетилену (10) зміщений на 1.1 м.ч. в слабке поле відносно аналогічного сигналу в сполуці (9). З іншого боку, сигнал СН-протонів ціаноетилену (10) зміщений в сильне поле на 0.36 м.ч. порівняно з (9). Сигнал протонів метильної групи $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ характеризується при 1.83 м.ч.

В спектрі ЯМР ^{13}C ціаноетилену (10) характерними є сигнали атома карбону нітрильної групи (124.4 м.ч.) і атомів карбону олефінового фрагменту (144.7 і 65.8 м.ч., відповідно). Сигнал атома карбону метильної групи CH_3N і *іпсо*-карбону адамантилу (31.4 м.ч. і 57.8 м.ч.), відповідно, проявляються в близькій до сигналів ціаноетилену (9) області. Атом карбону метильної групи CH_3C дає сигнал при 19.8 м.ч., а сигнали каркасних атомів карбону адамантільної групи (41.1 м.ч., 36.2 м.ч., 29.8 м.ч.) майже не зазнають змін в положенні відносно аналогічних сигналів ціаноетилену (9).

В спектрі ЯМР ^1H ціанометилазину (8) спостерігаються шість груп мультиплетних сигналів. Сигнал в найслабшому полі належить $=\text{CHN}$ протону олефінового зв'язку (6.08 м.ч.), який розщеплюється в дублет на сусідньому протоні подвійного зв'язку з константою $J^3_{\text{цис}}$ 8.0 Гц, що свідчить про структуру, споріднену ароматичній. Сусідній протон олефінового зв'язку $=\text{CHC}$ утворює мультиплет в області 4.54 м.ч., а триплет в області 4.81 м.ч. відноситься до *мезо*-(СНС) протона циклу, який розщеплюється на кожному з сусідніх протонів метиленової ланки з константою 6.6 Гц. Два протони метиленової групи тетрагідропіримідинового циклу азину (8) є нееквівалентними і утворюють в спектрі ЯМР ^1H два дублети з хімічними зсувами 3.03 м.ч. і 3.21 м.ч., відповідно. Обидва сигнали характеризуються гемінальним розщепленням метиленових протонів (J^2 17.1 Гц) і віцинальне розщеплення (J^3 1.3 Гц), яке виникає при взаємодії з олефіновим СН-протоном циклу. Кожний з протонів групи CH_2CN проявляються двома дублетами в області 2.18 м.ч. і δ 2.46 м.ч. з константою гемінального розщеплення J^2 16.4 Гц. Внаслідок *цис*- і *транс*-розташування кожного з протонів метиленової ланки відносно *мезо*-протона циклу, один з них, що знаходиться в слабшому полі, (2.46 м.ч.) розщеплюється з константою J^3 7.8 Гц (*транс*-розташування), а інший (2.18 м.ч.) – з константою J^3 5.2 Гц (*цис*-розташування). Кожний з сигналів дає додатково дальнє розщеплення з константою J^5 1,2 Гц. Протони двох адамантільних груп азину (8) є нееквівалентними і характеризуються чотирма групами мультиплетів із співвідношенням інтегральних інтенсивностей (12:9:3:6) з центрами в області 1.47 м.ч., 1.65 м.ч., 1.81 м.ч. і 1.92 м.ч., причому вони зміщені в сильне поле на $\Delta\delta$ 0.18-0.23 м.ч. відносно аналогічних сигналів солі-попередника (7).

В спектрі ЯМР ^{13}C ціанометильного похідного (8) сигнал в слабкому полі при 126.9 м.ч. належить атому карбону $=\text{CHN}$ фрагменту циклу, нітрильна група дає сигнал при 118.9 м.ч., а сигнал $=\text{CHC}$ атома карбону циклу знаходиться в області 100.1 м.ч. Сигнал *мезо*-атома карбону СНН спостерігається в області 61.0 м.ч., а *іпсо*-атоми карбону адамантільних груп дають два сигнали в характерній їм області 54.2-54.9 м.ч. Циклічний атом карбону CH_2N дає два сигнали в області 43.4 м.ч. і 44.1 м.ч., внаслідок наявності принаймні двох стійких конформацій тетрагідропіримідинового циклу молекули. Напевне

можна стверджувати, що ці конформаційні зміни стосуються розташування саме цієї групи відносно інших фрагментів циклу. Сигнал в найсильнішому полі 21.1 м.ч. відповідає карбону метиленової групи ціанметильного фрагменту молекули. Шість атомів карбону ближніх метиленових ланок двох нееквівалентних адамантильних груп азіну (**8**) дають два сигнали в області 41.0 м.ч. і 41.6 м.ч., шість третинних атомів карбону СН – два сигнали в області 36.8 м.ч. і 36.5 м.ч., а шість атомів карбону дальніх адамантильних ланок СН₂ – в області 30.1 і 30.0 м.ч.

Таким чином, при депротонуванні ациклічних і циклічних стерично екранованих солей 1,1-диметил-3,3-ді(1-адамантил)амідиній перхлорату та 1,3-діадамантил-5,6-дигідро-4Н-піримідиній перхлорату в середовищі СН-кислот (ацетонітрилу і пропіонітрилу) нами вперше спостерігалися два різні напрямки реакцій за участю відповідних діамінокарбенів, генерованих *in situ*. У випадку реакції циклічної солі (**7**) відбувалося *in situ* вклинення проміжного діамінокарбену в поляризований СН-зв'язок ацетонітрилу з елімінуванням гідроген галогеніду з положень 4,5 і утворенням стійкого на повітрі ціанометилтетрагідропіримідину (**8**) без фрагментації карбенової молекули. У випадку реакції ациклічної солі (**4**) вперше виявлене нуклеофільне заміщення діалкіламіногрупи генерованого діамінокарбену на ціанометанідний фрагмент реагентів – ацетонітрилу і пропіонітрилу, з наступною міграцією протона на карбеновий центр і утворенням відповідних ціаноетиленів (**9**, **10**). Таке перетворення можна розглядати як прояв електрофільних властивостей зазвичай нуклеофільних діамінокарбенів, оскільки в дослідженій нами реакції бере участь вакантна орбіталь карбенового центру. Відзначимо також, що реакцію димеризації карбенів не слід вважати електрофільною властивістю карбену, оскільки доведено, що вона розпочинається з нуклеофільного приєднання карбенової молекули до відповідної амідинієвої солі, з наступною втратою протона карбено-сольовим адуктом [26].

Остання реакція нагадує раніше відомі перетворення деяких карбенових димерів ряду імідазолідину з кетонами (дезоксibenзоїном, ацетофеноном, 1-інданом) та ціаноцтовим естером [9, 27], які однак спостерігалися для криптокарбенових субстратів як внутрішньомолекулярний процес лише в жорстких умовах (при 110-140°C). Перетворення (**4**)→(**9**, **10**); (**4**)→(**11**) вперше здійснено на ациклічних діамінокарбенах, які досі вважалися стабільними, причому реакція проходить навіть при кімнатній температурі.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР записували на спектрометрі Varian Gemini 200 (200 МГц) та Bruker (400 МГц) при кімнатній температурі, внутрішній стандарт – ТМС. Хроматографування в тонкому шарі проводили на силікагелі «Silufol» (Чехія), елюент – хлороформ або суміш хлороформ-метанол, 10:1, проявник – пари йоду. Вимірювання температури плавлення проводили на стільці Бьотіуса фірми «Нагема» (ФРН) або в запаяному капілярі.

1-Метил-1,3-ді(1-адамантил)формамідин (2). До суміші, яка містить 1 г (3.2 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)формамідину (**1**) в 10 мл ацетонітрилу і 1.34 г (32 ммоль) гідриду кальцію додавали по краплинах при перемішуванні розчин 1 мл (16 ммоль) йодометану в 4 мл ацетонітрилу протягом 2 год. Реакційну суміш залишали на 3 год. і додавали ще 0.4 мл (6.4 ммоль) йодометану в 2 мл ацетонітрилу, після чого суміш залишали на 2 год. Розчин відфільтровували, гідрид кальцію в осаді промивали невеликими порціями ацетонітрилу і відганяли розчинник. Утворений осад гідройодиду 1-метил-1,3-ді(1-адамантил)формамідину промивали діетиловим етером, відфільтровували, сушили. Вихід 1.03 г. Основу – 1-метил-1,3-ді(1-адамантил)формамідин виділяли шляхом обробки відповідного гідройодиду надлишком гідроксиду натрію (0.27 г, 6.8 ммоль) в двофазній системі бензен-вода з подальшим виділенням цільового продукту висушуванням бензенової фази сульфатом натрію і випаровуванням бензену досуха. Вихід 0.67 г (64%). Т. топл. 168-170°C (ацетонітрил). Знайдено, %: С 81.2; Н 10.3; N 8.5. С₂₂Н₃₄N₂. Розраховано, %: С 81.0; Н 10.4; N 8.6. Спектр ЯМР ¹Н (**2**) (бензен-d₆), δ, м.ч.: 1.60 м (18Н), 1.82 м (6Н), 2.10 м (6Н) (Ad), 2.72 с (3Н, СН₃), 7.77 с (1Н, СНN). Спектр ЯМР ¹Н (**2**·НСlO₄) (ДМСO-d₆), δ, м.ч.: 1.46 м (12Н), 1.81 м (12Н), 2.14 м (6Н) (Ad), 2.97 с (3Н, СН₃), 7.63 с (1Н, СНN), 8.69 с (1Н, NH).

N,N'-Диметил- N,N'-ді(1-адамантил)формамідиній перхлорат (4). До розчину 1 г (5.18 ммоль) N-метил-N-(1-адамантил)формаміду (**3**) в 2.5 мл бензену додавали по краплинах протягом 10 хв. розчин 0.47 мл (5.18 ммоль) трихлороксиду фосфору в 2,5 мл бензену і перемішували 40 хв. До реакційної маси додавали розчин 0.85 г (5.18 ммоль), N-метил-N-(1-адамантил)аміну в 3 мл бензену і залишали суміш при кімнатній температурі на 16 год., після чого додатково кип'ятили 4 год., бензен відганяли, залишок сушили в вакуумі при 90°C впродовж 1 год. Охолоджену олію промивали декілька разів невеликими

порціями гексану і декантували гексановий розчин. Промитий гексаном продукт розчиняли в 50 мл киплячої води, розчин солі фільтрували з додаванням активованого вугілля. Перхлорат солі (4) висаджували з води надлишком перхлорату натрію, відфільтровували, сушили. Вихід 1.37 г (60%). Т. топл. 229-231°C (етилцелозольв). Знайдено, %: С 62.4; Н 8.6; Cl 8.1; N 6.4. $C_{23}H_{37}ClN_2O_4$. Розраховано, %: С 62.6; Н 8.5; Cl 8.0; N 6.4. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч.: 1.66 м (6H), 1.96 м (6H), 2.16 м (3H) (Ad); 3.19 с (3H, CH_3), 7.80 с (1H, CHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.ч.: 32.7 (CH_3), 28.7; 34.5; 39.1; 61.6 (Ad); 153.7 (CHN).

1,3-Ді(1-адамантил)-1-ціаноетилформамідин (5). Суміш 1.24 г (4 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)формамідину (1) і 0.79 мл (12 ммоль) акрилонітрилу в 4 мл ацетонітрилу кип'ятили 1.5 год., ацетонітрил випарювали, кристали розтирали з етером, відфільтровували, сушили. Вихід 1.4 г (97%). Т. топл. 136-138°C (ацетонітрил). Знайдено, %: С 78.9; Н 9.7; N 11.5. $C_{24}H_{35}N_3$. Розраховано, %: С 78.9; Н 9.7; N 11.5. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч.: 1.67 м (18H), 1.86 м (6H), 2.09, 2.17 м (6H) (Ad); 2.81 с (2H, CH_2N), 3.57 с (2H, CH_2C), 7.72 с (1H, CHN).

1,3-Ді(1-адамантил)-5-хлоро-5,6-дигідро-4H-піримідиній перхлорат (7). Розчин 2.6 г (6.43 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)-5-гідрокси-5,6-дигідро-4H-піримідиній хлориду (6) кип'ятили 1.5 год. з 4.2 мл (57.9 ммоль) тіонілхлориду. Надлишок тіонілхлориду відганяли, залишок розтирали з гексаном (3x10-12 мл) і декантували гексановий розчин. Одержану олію сушили при кімнатній температурі, додавали до неї 250 мл води і фільтрували водний розчин з додаванням активованого вугілля. Перхлорат (7) висаджували з води надлишком перхлорату натрію. Вихід 2.53 г (84%). Т. топл. 273-274°C (етилцелозольв). Знайдено, %: С 59.3; Н 7.5; Cl 14.4; N 5.8. $C_{26}H_{39}ClN_2O_6$. Розраховано, %: С 59.1; Н 7.4; Cl 14.6; N 5.8. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.ч.: 1.65 м (12H), 1.86 м (6H), 2.00 м (6H), 2.16 м (6H) (Ad); 3.77 дд (J_{cis} 14.4 Гц, J_{trans} 42.4 Гц) (4H, CH_2N); 5.06 м (1H, $CHCl$); 7.86 с (1H, CHN).

1,3-Ді(1-адамантил)-2-ціанометил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин (8). Суміш 0.3 г (0.62 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)-5-хлоро-5,6-дигідро-4H-піримідиній перхлорату (7) та 0.054 г (1.24 ммоль) 55% суспензії гідриду натрію в мінеральній олії перемішували при 45°C з 10 мл ацетонітрилу впродовж 2 год. до повного виділення водню. Осад NaCl відфільтровували, ацетонітрил відганяли в вакуумі. Продукт з осаду екстрагували 7 мл бензену, розчин відфільтровували. Бензен випаровували, осад промивали гексаном, сушили. Вихід 0.18 г (74%). Т. топл. 180-181°C (ацетонітрил). Знайдено, %: С 80.0; Н 9.4; N 10.5. $C_{26}H_{37}N_3$. Розраховано, %: С 79.8; Н 9.5; N 10.7. Спектр ЯМР 1H (бензен- d_6), δ , м.ч.: 1.47 (м, 12 H); 1.65 (м, 9H); 1.81 (м, 3H); 1.92 (м, 6H) (Ad); 2.16 (дд, 1H, CH_2CN), 2.20 (дд, 1H, CH_2CN) (J^2 16.4 Гц, J^2_{cis} 5.2 Гц, J^2 1.2 Гц); 2.43 (дд, 1H, CH_2CN), 2.48 (дд, 1H, CH_2CN) (J^2 16.4 Гц, J^2_{trans} 7.8 Гц), 3.01 (д, 1H, CH_2N), 3.05 (д, 1H, CH_2N) (J^2 17.1 Гц, J^2_{cis} 1.3 Гц); 3.19, 3.24 (д, 1H, J^2 17.1 Гц, CH_2N); 4.54 (м, 1H, =CHC); 4.81 (т, 1H, J 6.6 Гц, CHC); 6.08 (д, 1H, J 8.0 Гц, =CHN). Спектр ЯМР ^{13}C (бензен- d_6), δ , м.ч.: 21.1 (CH_2C); 30.0; 30.1; 36.5; 36.8; 41.0; 41.6 (Ad); 54.2, 54.9 (ipso-C Ad); 43.4, 44.1 (CH_2N , два конформери); 61.0 (CHN); 100.1 (=CHC); 118.9 (C \equiv N); 126.9 (=CHN).

1-Ціано-2-(N-метил-N-(1-адамантил)етил)ен (9). Суміш 0.6 г (1.36 ммоль) N,N' -диметил- N,N' -ді(1-адамантил)формамідиній перхлорату (4), 0.06 г (1.36 ммоль) 55% суспензії гідриду натрію в мінеральній олії і 10 мл ацетонітрилу перемішували 1.5 год. при кімнатній температурі до повного кількісного виділення водню. Утворений осад відфільтровували, промивали невеликими порціями (по 2-3 мл) ацетонітрилу від домішок перхлорату натрію і сушили 40 хв. у вакуумі при 50°C. Вихід 0.24 г (82%). Т. топл. 114-116°C (гексан). Знайдено, %: С 77.5; Н 9.6; N 12.9. $C_{14}H_{20}N_2$. Розраховано, %: С 77.8; Н 9.2; N 13.0. Спектр ЯМР 1H (бензен- d_6), δ , м.ч.: 1.12 (м, 6H), 1.30 (м, 6H); 1.74 (м, 3H) (Ad); 2.00 (с, 3H, CH_3N); 3.55 (д, 1H, CHN); 6.95 (д, 1H, CHCN) (J^2_{trans} 13.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (бензен- d_6), δ , м.ч.: 28.9 (CH_3N); 29.6; 35.8; 40.4; 57.1 (Ad); 60.8 (CH=); 122.7 (C \equiv N); 148.8 (CHN). MS (APCI) m/z : Розраховано для $C_{14}H_{21}N_2$ (MH^+) 217. Знайдено 217.

1-Ціано-1-метил-2-(N-метил-N-(1-адамантил)етил)ен (10). Суміш 0.6 г (1.36 ммоль) N,N' -диметил- N,N' -ді(1-адамантил)формамідиній перхлорату (4), 0.06 г (1.36 ммоль) 55% суспензії гідриду натрію в мінеральній олії і 7 мл пропіонітрилу перемішували при 45°C впродовж 2 год. до повного кількісного виділення водню. Після охолодження реакційної суміші, утворений осад відфільтровували, промивали ацетонітрилом (порціями по 2-3 мл) від домішок перхлорату натрію і сушили в вакуумі при 80°C 30 хв. Вихід 0.26 г (83%). Т. топл. 135°C (гексан). Знайдено, %: С 78.0; Н 10.0; N 12.0. $C_{15}H_{22}N_2$. Розраховано, %: С 78.3; Н 9.6; N 12.1. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1.65 (м, 6H); 1.78 (м, 6H); 2.16 (м,

3H) (Ad); 1.83 (с, CH₃C); 3.11 (с, CH₃N); 6.59 (с, CHN). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.ч.: 19.8 (CH₃C); 29.8; 36.2; 41.1; 57.8 (Ad); 31.4 (CH₃N); 65.8 (CH₃C); 124.4 (C≡N); 144,7 (CHN).

1-Ціано-2-(N-метил-N-(1-адамантил)дидейтероетилен (11). Речовину одержували згідно з методикою, наведеною для ціаноетилену (9), але замість ацетонітрилу використовували дейтеріоацетонітрил. Вихід 0.2 г (67%). Т. топл. 115-116°C (гексан). Знайдено, %: C 76.7; H/D 10.5; N 12.8. C₁₄H₁₈D₂N₂. Розраховано, %: C 77.1; H/D 10.1; N 12.8. Спектр ЯМР ¹H (бензен-d₆), δ, м.ч.: 1.07 (м, 6H), 1.26 (м, 6H); 1.70 (м, 3H) (Ad); 1.92 (с, 3H, CH₃N).

Робота виконана за підтримки ДФФД та МОН України (грант № Ф25.3/049).

РЕЗЮМЕ

При депротонуванні 1,3-диметил-1,3-ді(1-адамантил)амідиній перхлорату гідридом натрію в ацетонітрилі або пропіонітрилі виявлено реакцію нуклеофільного заміщення аміногрупи в проміжному карбені на ціанометанідний фрагмент з утворенням аміноціаноетиленів. Для 1,3-ді(1-адамантил)-5-хлор-5,6-дигідро-4H-піримідиній перхлорату за аналогічних умов проходить реакція елімінування-вклинення проміжного карбену в С-Н-зв'язок ацетонітрилу з утворенням 1,3-ді(1-адамантил)-2-ціанометил-1,2,3,4-тетрагідропіримідину.

РЕЗЮМЕ

При депротонировании 1,3-диметил-1,3-ди(1-адамантил)амидиний перхлората гидридом натрия в ацетонитриле или пропионитриле обнаружено реакцию нуклеофильного замещения аминогруппы в промежуточном карбене на цианметанидный фрагмент с образованием аминоцианэтиленов. Для 1,3-ди(1-адамантил)-5-хлор-5,6-дигидро-4H пириимидиний перхлората в аналогичных условиях протекает реакция элиминирования-внедрения промежуточного карбена в С-Н-связь ацетонитрила с образованием 1,3-ди(1-адамантил)-2-цианометил-1,2,3,4-тетрагидропириимидина.

SUMMARY

The nucleophilic substitution of an amino-group in the intermediate carbene with a cyanomethanide fragment was found by deprotonation of 1,3-dimethyl-1,3-di(1-adamantyl)amidinium perchlorate with sodium hydride in acetonitrile or propionitrile to form aminocyanoethylenes. The elimination-insertion reaction of the intermediate carbene into C-H bond of acetonitrile occurred for 1,3-diadamantyl-5-chloro-5,6-dihydro-4H-pyrimidinium perchlorate under the analogous conditions to yield 1,3-di(1-adamantyl)-2-cyanomethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine.

ЛІТЕРАТУРА

1. Arduengo A.J., Goerlich J.R., Marshall W.J. A stable diaminocarbene // J. Am. Chem. Soc. - 1995. - Vol. 117, № 44. - P. 11027-11028.
2. Arduengo A.J.III., Davidson F., Dias H.V.R., Goerlich J.R., Khasnis D., Marshall W.J., Prakasha T.K. An air stable carbene and mixed carbene "dimers" // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - Vol. 119, № 52. - P. 12742-12749
3. Alder R.W., Allen P.R., Murray M., Orpen A.G. Bis(diisopropylamino)carbene // Angew. Chem. Int. Ed. - 1996. - Vol. 35, № 35. - P. 1121-1123.
4. Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C.P., Linehan E., Oliva J.M., Orpen A.G., Quayle M.J. Complexation of stable carbenes with alkali metals // Chem. Commun. - 1999. - P. 241-242.
5. Otto M., Conejero S., Canac Y., Romanenko V. D., Rudzevitch V., Bertrand G. Mono- and diaminocarbenes from chloroiminium and amidinium salts: Synthesis of metal-free bis(dimethylamino)carbene // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - Vol. 126, № 4. - P. 1016-1017.
6. Rosen E.L., Sanderson M.D., Saravanakumar S., Bielawski C.W. Synthesis and study of the first N-aryl acyclic diaminocarbene and its transition-metal complexes // Organometallics. - 2007. - Vol. 26. - P. 5774-5777.
7. Iglesias M., Beetstra D.J., Knight J.C., Ooi L.L., Stasch A., Coles S., Male L., Hursthouse M.B., Cavell K.J., Dervisi A., Fallis I.A. Novel expanded ring N-heterocyclic carbenes: free carbenes, silver complexes, and structures // Organometallics. - 2008. - Vol. 27. - P. 3279-3289.
8. Wanzlick H.-W., Schikora E. Ein nucleophiles carben // Chem. Ber. - 1961. - Vol. 94, № 9. - S. 2389-2393.
9. Wanzlick H.-W., Ahrens H. Reaction des bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] mit CH-aciden verbindungen // Chem. Ber. - 1964. - Vol. 97, № 9. - S. 2447-2450.
10. Wanzlick H.-W., Ahrens H. α-sulfonyl-aldehyde // Chem. Ber. - 1966. - Vol. 99, № 5. - S. 1580-1588.
11. Pazdro K.M., Polaczkowa W. Badania układu 1,3-ditiolu. V. Reakcje karbenu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego ze związkami C-H kwasowymi // Roczniki Chem. - 1971. - Vol. 45, № 1249. - S.1487-1494.
12. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. Вклинення гетероароматичних карбенів у С-Н-зв'язок ацетонітрилу. Синтез 2-ціанметил-2H-азолінів // Доп. НАН України. - 1998. - № 6.-

- C. 149-153.
13. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P., Pekhtereva T.M., Cowley A.H., Jones J. N., Macdonald C. L. B. Synthesis of 1,2,4-triazole-5-ylidenes and their interaction with acetonitrile and chalcogenes // *J. Org. Chem.* - 2003. - Vol. 68. - P. 5762-5765.
 14. Коротких Н.И., Раенко Г.Ф., Пехтерева Т.М., Швайка О.П., Каули А.Г., Джонс Дж.Н. Стабильные карбены. Синтез и свойства бензимидазол-2-илиденов // *Журн. орг. хим.* - 2006. - Т. 43, вып. 12. - С. 1833-1843.
 15. Короткіх М.І., Раенко Г.Ф., Швайка О.П. Нові підходи до синтезу стабільних гетероароматичних карбенів // *Доп. НАН України.* - 2000. - №2. - С. 135-140.
 16. Arduengo A.J., Calabrese J.C., Davidson F., Dias H.V.R., Goerlich J.R., Krafczyk R., Marshall W.J., Tamm M., Schmutzler R. C-H insertion reactions of nucleophilic carbenes // *Helv. Chim. Acta.* - 1999. - Vol. 82. - P. 2348-2364.
 17. Короткіх М.І., Кнішевицький А.В., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. Реакції 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензимидазоліну з органічними електрофілами // *Укр. хім. журн.* - 2006. - Т. 72, № 7. - С. 32-38.
 18. а) Киселёв А.В. Синтез гетероароматических бискарбенов ряда 1,2,4-триазола и новые пути получения карбеновых комплексов переходных металлов / дис. канд. хим. наук: Донецк - 2008. - 148 с. б) Короткіх М.І., Кисельов А.В., Швайка О.П., Каулі А.Г., Джонс Дж.Н. 2-Ціанометилазоліни як криптокарбени. Реакції з солями важких металів // 20-та Українська конференція з органічної хімії. Одеса, 2004. - Т. 2. - С. 366.
 19. Короткіх М.І., Кнішевицький А.В., Раенко Г.Ф., Пехтерева Т.М. Нове розщеплення 3,5-незаміщених 1,2,4-триазолієвих солей. Синтез 1,3-ді(1-адамантил)амідину // *Доп. НАН України.* - 2003. - № 1. - С. 139-145.
 20. Wicherink S.C., Scheeren J.W., Nivard R.J. F. Synthesis of tetrasubstituted formamidinium salts containing different N-alkyl substituents // *Synthesis.* - 1977. - № 4. - P.273-275.
 21. Короткіх М.І., Швайка О.П., Кисельов А.В., Кнішевицький А.В., Глиняна Н.В., Марічев К.О., Новіков В.П., Лубенець В.І., Іськів О.П., Москаленко Н.І., Комаровська-Порохнявець О.П. Антимікробна активність прото- та металокарбенових сполук ряду азолів та азинів // *Вісник Національного Університету «Львівська Політехніка».* - 2008. - № 622. - С. 3-6.
 22. Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore A.J., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P., Reeske G. Copper(I) halide complexes of the new 4,4'-bridged heteroaromatic biscalrenes of the 1,2,4-triazole series // *J. Organomet. Chem.* - 2008. - Vol. 693, № 8-9. - P. 1405-1411.
 23. Cattom X., Miqueu K., Gornitzka H., Bourissou D., Bertrand G. Evidence for radical fragmentations from persistent singlet carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - Vol. 127. - P. 3292-3293.
 24. Merceron-Saffon N., Baceiredo A., Gornitzka H., Bertrand G. Synthesis of carbenes through substitution reactions at a carbene center // *Science.* - 2003. - Vol. 301. - P. 1223-1225.
 25. Clemens D.H., Shropshire E.Y., Emmons W.D. Orthoamides and formamidinium salts // *J. Org. Chem.* - 1962. - Vol. 27, № 10. - P. 3664-3670.
 26. Alder R.W., Blake M.E., Chaker L., Harvey J.N., Paolini F.P., Schütz J. When and how do diaminocarbenes dimerize? // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2004. - Vol. 43. - P. 5896-5911.
 27. Wanzlick H.-W., Kleiner H.-J. Reaktion des bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyldens-(2)] mit einigen carbonylverbindungen // *Chem. Ber.* - 1963. - Vol. 96, № 11. - S. 3024-3027.

Поступило до редакції 26.11.2008 р.

Н.Ф. Федько, В.Ф. Анікін, З.В. Спиридонова
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

УДК 547.657 : 547.1-304.2

ПОРІВНЯННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ 4-ХЛОРОНАФТАЛЕВОГО АНГІДРИДУ, 4-ХЛОРОНАФТАЛІМІДУ І N-ОКТИЛ-4-ХЛОРОНАФТАЛІМІДУ В РЕАКЦІЯХ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ

Похідні нафталевої кислоти є ефективними фотолюмінофорами і біологічно активними речовинами [1-3]. Люмінесцентні властивості проявляють нафталіміди з електронодонорними замісниками в положенні 4, які можна одержати нуклеофільним заміщенням атома галогену або нітрогрупи у відповідних нафталевих ангідридах або N-алкілнафталімідах [4]. В той же час дуже рідко зустрічаються приклади проведення таких процесів з 4-галогено- чи 4-нітрозаміщеними NH-нафталімідами. Такі сполуки можуть бути більш реакційноздатними в процесах нуклеофільного заміщення, ніж відповідні N-алкілнафталіміди, через більшу електроноакцепторність незаміщеного імідного угруповання. Було б доцільно на підставі результатів кінетичних вимірювань оцінити реакційну