

УДК 547.298.5+547.853.5

А.В. Кнішевицький, М.І. Короткіх, Т.М. Пехтерева, І.О. Красноруцький, О.П. Швайка

СИНТЕЗ СТЕРИЧНО ЕКРАНОВАНИХ ДІАМІНОКАРБЕНОЇДІВ РЯДУ ПІРИМІДИНУ

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Донецьк

При взаємодії стерично екранованих діалкіл- та діарилформамідинів з епіхлоргідрином та дийодпропаном синтезовано нові карбеноїдні солі – попередники шестичленних діамінокарбенів – 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденів (з 1-адамантил-, мезитил- та 2,6-діізопропілфенільними замісниками). При їх депротонуванні гідридом натрію в ацетонітрилі одержано представники нового класу аддуктів карбену та ацетонітрилу – ціанометилазини. На прикладі взаємодії 1,3-димезитил-2-ціанометилгексагідропіримідину з хлоридом міді(I) показана їх придатність для одержання карбенових комплексів міді. Одержано нові діамінокарбенові комплекси міді(I) та срібла(I) при взаємодії синтезованих 5,6-дигідро-4Н-піримідинієвих солей з оксидом срібла (I) та йодидом міді(I) в присутності трет-бутоксиду калію.

Ключові слова: діамінокарбени, ціанометилазини, карбенові комплекси міді та срібла, формамідини, амідинієві солі, депротонування.

Вступ

Діамінокарбени (DAC) відносяться до важливих похідних двовалентного вуглецю, комплекси яких з перехідними металами є катализаторами низки органічних реакцій. Серед діамінокарбенів відомі ациклічні похідні ряду діамі-

нометану і циклічні DAC – п'ятичленні похідні 4,5-дигідромідазол-2-ілідену, шестичленні системи на основі 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-ілідену та семичленні карбени – представники 1,3-діазепан-2-іліденового ряду [1,2]. У порівнянні з ароматичними аналогами вони ма-

ють більшу основність та σ -електронодонорну здатність карбенового центру, що є суттєвим фактором стійкості каталізатора й активності каталітичного центру в системі карбеновий ліганд – перехідний метал – субстрат. Однак, з іншого боку, у вільному стані DAC є набагато менш стійкими стосовно кисню повітря і вологи, легкоплавкими [3] або рідкими при кімнатній температурі речовинами [4], що значно ускладнює їх виділення в індивідуальному стані і подальшу роботу з ними. Введення стерично об'ємних замісників до прикарбенових атомів здатне збільшити кінетичну стабільність карбенів і відповідно розширити їх синтетичне застосування. Стерично розвиненими замісниками при атомах азоту фрагменту N–C–N можуть слугувати як аліфатичні (1-адамантил-, трет-бутил-) так і ароматичні радикали (мезитил-, 2,6-діізопропілфеніл- та ін.).

Порівняно менш вивченими структурами серед DAC в каталітичному аспекті є шести-членні похідні 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-ілідену з високим стеричним захистом карбенового центру. Не менш важливою задачею на шляху синтезу таких систем є одержання їх прекурсорів – 5,6-дигідро-4Н-піримідинієвих солей.

Серед описаних натепер в літературі можна виділити чотири основні підходи до синтезу 5,6-дигідро-4Н-піримідинієвих солей:

1) циклізація N,N'-дизаміщених 1,3-діамінопропанів з триалкілортоформіатами в присутності кислотних агентів (як правило, тетрафлороборату амонію) – універсальний метод запропонований Саба та Калустіаном [5] для синтезу циклів з кількістю метиленових ланок $n=1\div 3$ (схема 1,А);

2) ацилювання малоноїлдіхлоридом моноамінів з наступним відновленням діамідів кислот в діаміни й циклізацією з ортоестером у ди-

гідропіримідинієві солі [6] (схема 1,В);

3) циклізація N,N'-дизаміщених 1,3-діамінопропанів з водним формальдегідом у шести-членні аміналі – гексагідропіримідини з наступною оксидацією N-бромсукцинімідом у відповідні 5,6-дигідро-4Н-піримідинієві солі [7,8] (схема 1,С);

4) циклізація N,N'-дизаміщених формамідинієвих субстратів з дигалогенпропанами (дйод- чи дибромпропаном) в присутності органічних або неорганічних основ (діізопропілетиламіну, калію карбонату) в апротонних полярних розчинниках [9] (схема 1,Д). Як окремий випадок цього підходу можна розглядати розроблений раніше Бертраном [10] метод циклізації N,N'-дизаміщених формамідинатів літію (одержаних дією бутиллітію на відповідні формамідини в ТГФ) дибромпропаном та іншими біселектрофілами. Проте цей метод обмежений використанням стійких до дії бутиллітію реактантів та потребує дотримання безводних та безкисневих умов.

Межі застосування кожного з вище наведених методів синтезу гідрованих піримідинієвих солей пов'язані з використанням субстратів (як N,N'-дизаміщених пропандіамінів, так і формамідинів), які повинні містити стерично ускладнені замісники (1-адамантил, 2,6-діізопропілфеніл, мезитил та ін.), а одержання таких структур часто є складними багатостадійними процесами [11,12].

Результати і їх обговорення

В даній роботі ми надаємо синтез і хімічну модифікацію нових функціонально заміщених і незаміщених карбеноїдних солей – представників ряду 5,6-дигідро-4Н-піримідинію з високим стеричним захистом карбеноїдного центру (1-адамантильними, 2,6-діізопропілфенільними, мезитильними замісниками), а також одержан-

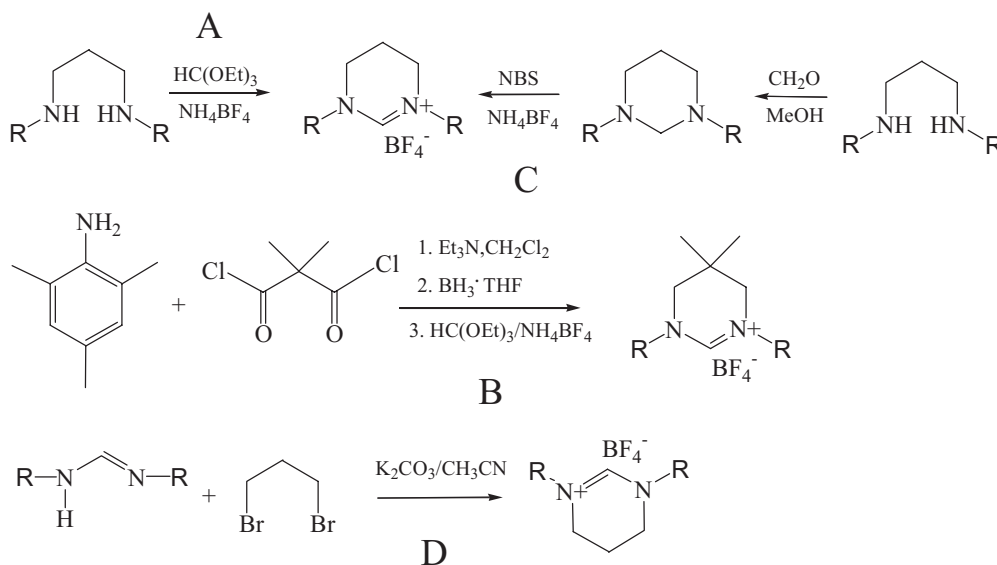


Схема 1

ня на їх основі карбенових комплексів міді(I) та срібла(I).

Вихідною структурою для синтезу цільових солей використано 1,3-ді-(1-адамантил)формамідин, одержаний нами раніше [13] шляхом розкриття доступної препаративно триазолієвої солі – 1,4-ді(1-адамантил)-1,2,4-триазолій броміду дією алкоголятів у спирті. Виявилося, що на відміну від реакцій з алкілгалогенідами (як моно- так і полігалогензаміщеними), які переважно призводять до N-незаміщених солей формамідинію – продуктів депротонування алкілгалогенідів [13], формамідин I виявився здатним реагувати за механізмом електрофільного приєднання. Алкілювання цього типу показано нами на прикладі реакції I з епіхлоргідрином (схема 2).

Взаємодія амідину I з епіхлоргідрином проходить, імовірно, за механізмом приєднання-заміщення, результатом якого є циклізація продукту приєднання епіхлоргідрину до амідину з утворенням 5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідинієвої солі II з виходом 88% (схема 2). Реакція завершується за 15–20 хв у надвишку епіхлоргідрину, який виконує роль розчинника і реагенту.

Легкість перебігу цієї реакції в напрямку циклізації зумовлена декількома факторами. Після першої стадії приєднання епіхлоргідрину до амідину, в результаті якої розкривається епоксидний цикл, далі перебігає реакція внутрімолекулярного нуклеофільного заміщення в етиленхлоргідриновій солі а з утворенням гліцидиламідинієвої солі b, яка, очевидно, при каталізі кислим протоном NH⁺-амідинієвого фрагменту молекули, через інтермедіат с внутрішньомолекулярно циклізується з утворенням піримідинієвої солі II. Остання випадає в осад з реакційної

суміші. На користь наведеного шляху реакції вказує той факт, що в аналогічному експерименті з циклізацією менш основного 1,3-димезитилформамідину V з епіхлоргідрином (схема 2) для зміщення рівноваги в бік сполуки b і далі продукту реакції VI 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 2), що значно зменшує вихід відповідної піримідинієвої солі. Але у випадку перетворення амідину I виведення хлорид-йону зі сфери реакції відбувається за рахунок утворення малорозчинної солі II.

Сіль II модифікували далі у відповідні хлоропохідне III та ацетокси-похідну IV шляхом взаємодії з надвишком тіонілхлориду або оцтового ангідриду. Реакції завершуються за 1,5–2,0 год при кипінні в тіонілхлориді або оцтовому ангідриді, які використовуються як реагенти і розчинники (при цьому вихід солі III майже кількісний).

Споріднені за будовою до синтезованих нами структур II,IV,VI солі одержали в роботі [14], однак для синтезу цільового 1,3-димезитил-5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідиній броміду автори здійснили перетворення в п'ять стадій, виходячи з 2-гідрокси-1,3-дибромпропану та мезитиламіну, використавши при цьому триметилсилільний захист гідроксильної групи.

Склад і будову синтезованих солей II-IV,VI підтверджено даними елементного аналізу та спектрів ¹H ЯМР і ¹³C ЯМР (див. експериментальну частину). Характерною особливістю спектрів ¹H ЯМР солевих структур II,III,IV є наявність сигналу мезо-протона в області 7,77–7,86 м.ч., а для діарилзаміщеної солі VI спостерігається слабкопольне зміщення сигналу в об-

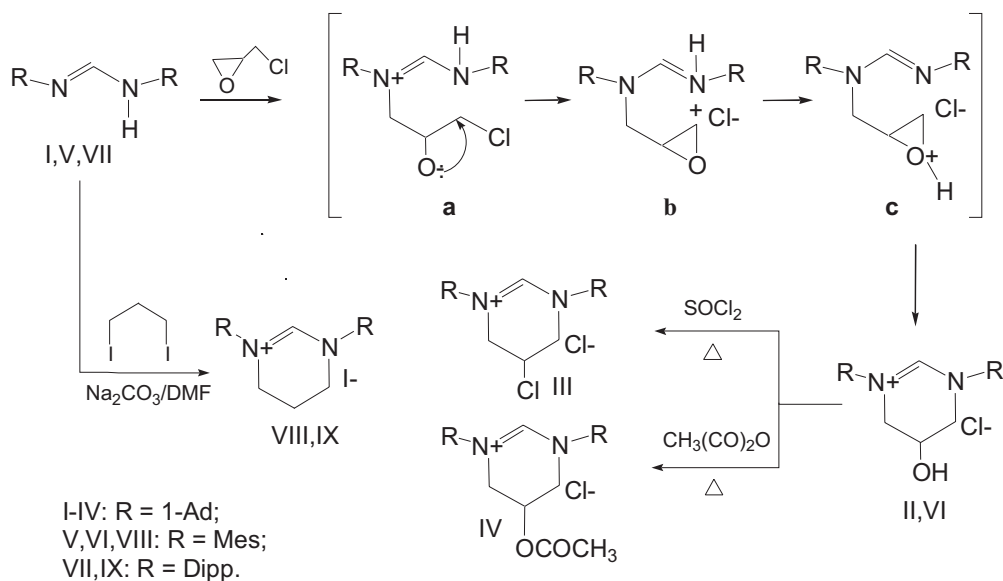


Схема 2

ласть δ 8,67 м.ч. пов'язане з електроноакцепторним впливом арильних замісників. Для хлоропохідної солі III незначне зміщення сигналу мезопротона відбувається в слабкопольну область (δ 7,86 м.ч.), закономірно більше слабкопольне зміщення зазнає сигнал СНСІ-протона циклу ($\Delta\delta$ 0,8 м.ч., δ 5,06 м.ч.) стосовно аналогічного сигналу солі II. Примітно, що для ацетоксизаміщеної солі IV сигнал СНО-протона циклу (δ 5,40 м.ч.) зміщений в слабке поле на $\Delta\delta$ 1,14 м.ч. відносно аналогічного сигналу гідроксизаміщеної солі II, що вказує на більшу електроноакцепторну дію ацетокси-групи за відношенням до атома хлору.

Окрім синтезу і хімічної модифікації гідроксипохідних солей 5,6-дигідро-4Н-піримідинію II, VI, нами запропоновано нові умови та здійснено їх оптимізацію для одержання N,N'-діарил-5,6-дигідро-4Н-піримідинієвих солей виходячи з діарилформамідинів та дигалогенпропанів (відповідно до схеми 1, D). Так, використання дийодпропану замість дибромпохідної як реагенту, диметилформаміду замість ацетонітрилу в якості розчинника та заміна основи карбонату калію на більш розчинний натрієвий аналог (схема 2) дозволило збільшити майже до кількісного вихід цільових солей VIII, IX.

Таким чином, нами були одержані нові стерично екрановані представники карбеноїдних солей – попередників циклічних діамінокарбенів – 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденів. Відзначимо, що знайдені карбеноїди можуть бути корисними при створенні полімерних карбенокомплексних каталізаторів [14].

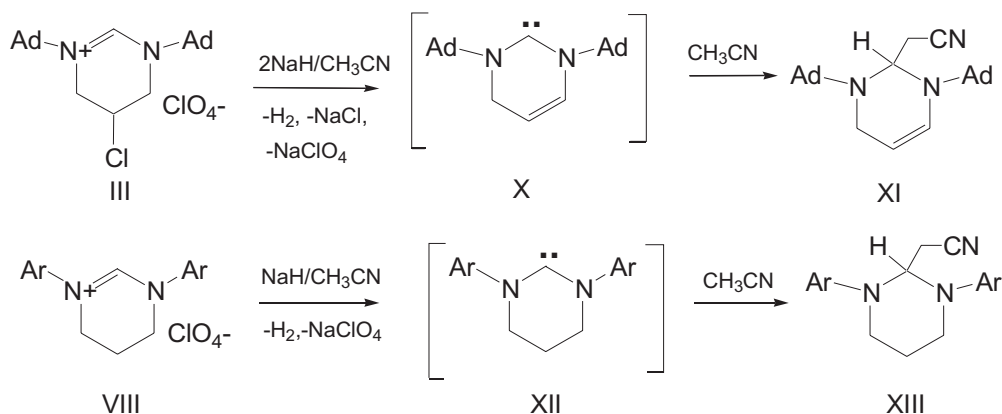
З метою дослідження хімічних перетворень одержаних сольових структур II-IV, VIII, зокрема, пошуку відносно стабільних до дії кисню і вологи, а тому більш зручних у препаративному плані (аніж самі вільні карбени піримідин-2-іліденового ряду), об'єктів – активних карбеноїдів, в даній роботі вивчені реакції депротонування

вказаних солей у присутності СН-кислотного реагенту й розчинника – ацетонітрилу. Вибір такого напрямку ґрунтується на результатах попередніх досліджень нашої групи, в яких аддукти ацетонітрилу й карбенів азоліліденового ряду – 2-ціанометилазоліни проявляли приховані карбенові властивості (т. зв. криптокарбенів), демонструючи легкість перебігу реакцій як з неорганічними солями перехідних металів (синтез металокарбенових комплексів), так і з електрофільними агентами іншої природи [15]. Однак, синтез і властивості аддуктів діамінокарбенів 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденового ряду з ацетонітрилом не були описані в літературі.

Оскільки сіль III містить два реакційні центри здатні депротонуватися, її вводили в реакцію з двома еквівалентами гідриду натрію в надвишку ацетонітрилу, який виконує тут роль реагенту й розчинника. Внаслідок реакції, яка перебігає при 40–45°C протягом 1 год відбувається *in situ* вклинення проміжного карбену X у С–Н зв'язок ацетонітрилу з утворенням стійкого на повітрі ціанометилазину XI, який випадає з реакційної маси при охолодженні з виходом 75% (схема 3), при цьому в молекулі III відбувається також дегідрохлорування і формування олефінового зв'язку в положеннях 4,5 молекули азину XI.

Діарилзаміщену сіль VIII депротонували одним еквівалентом гідриду натрію в надвишку ацетонітрилу. Внаслідок реакції спостерігалось *in situ* вклинення проміжного діамінокарбену XII у С–Н зв'язок ацетонітрилу з утворенням стійкого на повітрі ціанметилазину XIII з виходом 71%.

Таким чином нами показано, що природа замісників при карбеновому центрі в циклічних 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденах (на прикладі XII) і 6Н-піримідин-2-іліденах (на прикладі X) не впливає на напрямок перебігу реакцій С–Н вклинення і стійкість одержаних ціан-



VIII, XII, XIII: Ar = Mes

Схема 3

метилазинів.

Слід зазначити, що ацетокси-заміщене похідне IV не вступає у взаємодію з гідридом натрію та ацетонітрилом (принаймні при температурі не вище 50°C), і виділяється з реакційного середовища в незмінному вигляді. Цей факт може вказувати на ініціацію реакції перетворення III→XI шляхом відщеплення в першу чергу віцінального до атома хлора протона (в солі III) з утворенням олефінового зв'язку в положеннях 4,5, який завдяки кон'югації зі зарядженим амідинієвим фрагментом молекули N—CH⁺—N сприяє полегшеному відщепленню мезо-СН протона та *in situ* утворенню проміжної карбенової частинки X (схема 3). Очевидно, що у випадку реакції з діарилзаміщеною сіллю VIII аналогічне значення мають акцепторні мезитильні замісники при атомах нітрогену в амідинієвому фрагменті N—CH⁺—N.

Нами встановлено, що ацетокси-заміщена похідна IV, а також її структурний попередник гідрокси-заміщена сіль II здатні реагувати з основними агентами в інших умовах. При дії алкоголятів лужних металів на сіль IV ацетоксифрагмент молекули виявився нестійким як у полярних розчинниках (ТГФ, або суміш метанол-толуен) так і в неполярних середовищах (толуен), що призвело до утворення цвіттеріона XIV (схема 4), з подальшою його кристалізацією у вигляді комплексу з молекулою метанолу (в системі метанол-толуен), який розпадається при незначному нагріванні в вакуумі. Цвіттеріон XIV також одержано нами при депротонуванні солі II одним еквівалентом основи (трет-бутоксидом калію в середовищі толуен-трет-бутанол).

Склад та будову синтезованих ціанометилазинів XI, XIII та цвіттеріону XIV підтверджено за допомогою елементного аналізу та спектральних характеристик ¹H ЯМР і ¹³C ЯМР (див. експериментальну частину).

В спектрі ¹H ЯМР ціанометилазину XI найслабопольніший сигнал належить =СНН протона олефінового зв'язку (δ 6,08 м.ч.), який розщеплюється в дублет на сусідньому протоні подвійного зв'язку з константою J³_{винс} 8,0 Гц, що свідчить про структуру, споріднену ароматичній. Два протони метиленової групи тетрагідропіримідинового циклу азину XI є нееквівалентними і дають в спектрі ¹H ЯМР два дублети з хімсус-

вами δ 3,03 м.ч. і δ 3,21 м.ч., відповідно. Обидва сигнали дають гемінальне (J² 17,1 Гц) і віцінальне (J³ 1,3 Гц) розщеплення метиленових протонів, яке виникає при взаємодії з олефіновим СН-протоном циклу. Протонам групи СН₂CN відповідають два дублети в області δ 2,18 м.ч. і δ 2,46 м.ч. з константою гемінального розщеплення J² 16,4 Гц. Внаслідок цис- і трансрозташування кожного з протонів метиленової ланки відносно мезо-протона циклу, слабопольніший з них (δ 2,46 м.ч.) розщеплюється з константою J³ 7,8 Гц (транс-розташування), а сильнопольніший (δ 2,18 м.ч.) — з константою J³ 5,2 Гц (цис-розташування). Кожний з сигналів дає додатково дальнє розщеплення з константою J⁵ 1,2 Гц.

В спектрі ¹³C ЯМР ціанометильної похідної XI циклічний атом вуглецю СН₂N дає два сигнали в області δ 43,4 м.ч. і δ 44,1 м.ч., внаслідок наявності принаймні двох стійких конформацій тетрагідропіримідинового циклу молекули. Певно можна стверджувати, що ці конформаційні зміни стосуються розташування саме цієї групи відносно інших фрагментів циклу.

В спектрі ¹H ЯМР ціанометилазину XIII найхарактернішими сигналами є дублетний сигнал метиленових груп фрагмента СН₂CN (δ 2,85 м.ч.) та синглетний сигнал СНN-фрагмента (δ 5,01 м.ч.). В спектрі ¹³C ЯМР сигнали атомів вуглецю цього фрагмента проявляються при δ 20,8 м.ч. (СН₂CN) і 72,3 м.ч. (СНN).

В спектрі ¹H ЯМР цвіттеріону XIV мультиплет сигналів протонів метиленових груп циклу спостерігається в області δ 2,57–2,76 м.ч. і зміщений в сильне поле на Δδ 0,7–0,75 м.ч. відносно аналогічних сигналів в спектрі гідроксизаміщеної солі II, що може бути пов'язано з більшим σ-донорним внеском в електронний ефект атома кисню оксид-аніона в порівнянні з ефектом гідроксильної групи, а також стабілізацією заряду, який виникає на метиленових ланках за рахунок позитивно заряджених сусідніх атомів нітрогену. Сигнал мезо-СН-протона циклу в спектрі ¹H ЯМР цвіттеріона XIV не спостерігається можливо внаслідок швидкого протонного обміну у системі, яка містить алкоксидний центр.

В спектрі ¹³C ЯМР цвіттеріона XIV сигнал мезо-СН-атома карбону потрапляє в зону ароматичних сигналів дейтеробензену.

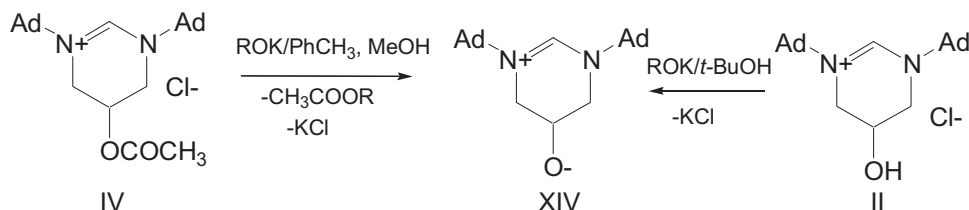


Схема 4

З метою одержання нових діамінокарбенових комплексів міді(I) та срібла(I) на основі стерично екранованого 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденового ліганду субстратами були обрані ціанометилазин XIII та гідровані піримідинієві солі VIII, IX. Створення металокарбенових комплексів з використанням ціанометильного похідної XIII як нового реагенту в карбеновій хімії відкриває хороші перспективи для цього класу сполук.

Азин XIII вводили у реакцію з хлоридом міді(I) в еквівалентних кількостях (схема 5), при цьому як розчинник використовували ацетонітрил. Синтез спочатку проводили при кімнатній температурі, а далі для завершення реакції застосовували нетривале (2 год) кип'ятіння, що дозволило виділити 52% цільового мідь хлоридного комплексу XV.

Реакцію солі VIII з йодидом міді(I) здійснювали в тетрагідрофурані з додаванням невеликої кількості диметилсульфоксиду для покращення розчинності CuI, при цьому був використаний 25% надвишок трет-бутоксиду калію та йодиду міді(I). Процес перебігав гладко й завершувався за 6 год при кімнатній температурі з високим виходом (89%) мідь йодидного комплексу XVI.

Сіль IX вводили в реакцію з оксидом срібла в дихлорметані у співвідношенні компонентів (сіль – Ag₂O) 1:1 і перемішували протягом доби при кімнатній температурі. В результаті реакції утворювався аргентумйодидний комплекс карбону XVII з виходом 39%.

Будову синтезованих металокарбенових комплексів XV, XVI, XVII доведено за допомогою даних ¹H ЯМР та ¹³C ЯМР спектроскопії.

Найхарактернішими сигналами в спектрі ¹³C ЯМР одержаних комплексів XV, XVI є сигнали карбеноїдного атомів карбону з хімсзувами δ 198,4 і 202,8 м.ч. відповідно. В спектрі комплексу XVII сигнал зміщується в область 208,1–

210,3 м.ч. з характерним розщепленням на атомі срібла.

Таким чином в роботі синтезовані нові стерично екрановані представники карбеноїдних солей – попередників шестичленних діамінокарбенов – 5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденів (з 1-адамантил-, мезитил- та 2,6-діізопропілфенільними замісниками). Одержані представники нового класу аддуктів карбону та ацетонітрилу – ціанометилазини та показана їх придатність для одержання карбенових комплексів міді(I).

Експериментальна частина

Спектри ¹H ЯМР записували на спектрометрі Gemini 200 (200 МГц) або Bruker (400 МГц) при кімнатній температурі, внутрішній стандарт ТМС. Хроматографування в тонкому шарі виконували на силікагелі «Silufol» (Чехія), елюент – хлороформ або суміш хлороформ-метанол, 10:1, проявник – пари йоду.

1,3-Ді(1-адамантил)-5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідиній хлорид (II)

Розчин 5 г (16,03 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)формаїдину I у 12,35 мл (160,3 ммоль) епіхлоргідрину кип'ятили протягом 20 хв. Реакційну масу охолоджували, осад розтирали з 25–30 мл діетилового етеру, відфільтровували, промивали діетиловим етером, сушили. Вихід солі II 5,58 г (86%). T_{пл.} > 300°C (етилцелозольв). Знайдено, %: С 71,4; Н 9,0; Cl 8,7; N 7,0. C₂₄H₃₇ClN₂O. Обчислено, %: С 71,2; Н 9,2; Cl 8,8; N 6,9. Спектр ¹H ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.ч.: 1,65 м (12H), 1,82 м (6H), 1,97 м (6H), 2,16 м (6H) (Ad); 3,34 м, 3,45 м (4H, CH₂N); 4,26 м (1H, CHO); 5,39 с (1H, OH); 7,77 с (1H, CHN).

1,3-Ді(1-адамантил)-5-хлоро-5,6-дигідро-4Н-піримідиній перхлорат (III)

Розчин 2,6 г (6,43 ммоль) 1,3-ді-1-адамантил-5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідиній хлориду II кип'ятили протягом 1,5 год в 4,2 мл (57,9 ммоль) тіонілхлориду. Надлишок тіоніл-

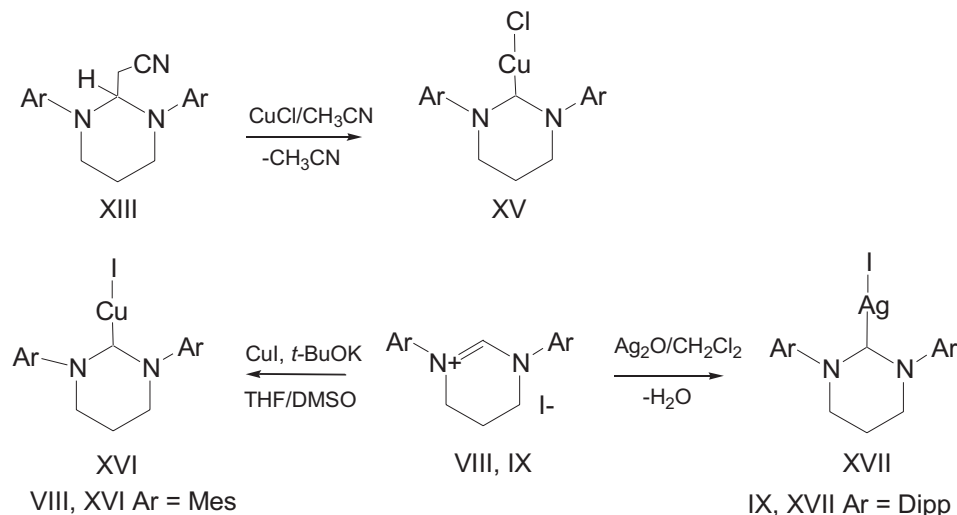


Схема 5

хлориду відганяли, залишок розтирали з гексаном (3×10–12 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 III висаджували з води надлишком перхлорату натрію. Осад відфільтровували, сушили. Вихід 2,53 г (84%). $T_{\text{пл}}=273-274^{\circ}\text{C}$ (етилцелозольв). Знайдено, %: С 59,3; Н 7,5; Сl 14,4; N 5,8. $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_6$. Обчислено, %: С 59,1; Н 7,4; Сl 14,6; N 5,8. Спектр ^1H ЯМР (DMCO- 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)-5-ацетокси-5,6-дигідро-4Н-піримідинію перхлорат (IV)

Розчин 2,7 г (6,67 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)-5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідинію хлориду II в 5 мл (53,04 ммоль) оцтового ангідриду кип'ятили протягом 1 год. Надлишок ангідриду відганяли, реакційну масу охолоджували, кристали розтирали з 10 мл етеру, відфільтровували, промивали етером, сушили. Вихід 2,63 г (88%). Одержаний хлорид переводили в перхлорат висадженням з гарячого водного розчину надлишком перхлорату натрію. $T_{\text{пл}}=275-277^{\circ}\text{C}$ (етилцелозольв). Знайдено, %: С 61,4; Н 7,6; Сl 6,7; N 5,6. $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_6$. Обчислено, %: С 61,1; Н 7,7; Сl 6,9; N 5,5. Спектр ^1H ЯМР (DMCO- d_6), δ , м.ч.: 1,64 (м, 12H), 1,86 (м, 6H), 1,96 (м, 6H), 2,16 (м, 6H) (Ad); 2,00 (с, 3H, CH_3CO); 3,45 (д, 2H, CH_2N), 3,75 (д, 2H, CH_2N) (J^2 13,6 Гц); 5,40 (м, 1H, CHO); 7,82 (с, 1H, CHN).

1,3-Димезитил-5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідинію перхлорат (VI)

Суміш 1,4 г (5 ммоль) 1,3-димезитилформамідину V, 2,7 мл (35 ммоль) епіхлоргідрину та 0,92 г (7,5 ммоль) перхлорату натрію кип'ятили протягом 3 год. Охолоджену реакційну суміш розтирали з 15 мл гексану, утворений осад відфільтровували, промивали 3–4 рази невеликими порціями гексану (4–5 мл) з додаванням 5–6 крапель ізопропанолу, сушили. Органічну сіль розчиняли в 15 мл метиленхлориду і розчин фільтрували від домішок неорганічних солей. Розчинник випаровували, утворену сіль розтирали з 10 мл гексану, відфільтровували, сушили. Вихід 1,62 г (74%). $T_{\text{пл}}=244-246^{\circ}\text{C}$ (ізопропанол). Знайдено, %: С 60,4; Н 6,8; Сl 8,2; N 6,3. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_5$. Обчислено, %: С 60,5; Н 6,7; Сl 8,1; N 6,4. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 2,27 с (6H, CH_3C , Mes), 2,31 с, 2,33 с (12H, CH_3C , Mes), 3,38 м (2H, CH_2N), 4,18 д (2H, J 13,2 Гц, CH_2N), 4,53 с (1H, CHO), 6,14 с (1H, OH), 7,05 с (4H, Ar), 8,68 с (1H, CHN). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 16,7, 17,1 (o- CH_3C), 20,4 (p- CH_3C), 51,9 (CHO), 58,0 (CH_2N), 129,3,

129,7 (m- CH , Ar), 134,6, 134,8 (o- CH , Ar), 136,5 (p- CH , Ar), 139,1 (ipso-C, Ar), 155,3 (CHN).

1,3-Димезитил-5,6-дигідро-4Н-піримідинію перхлорат (VIII)

Суміш 2 г (7,14 ммоль) 1,3-димезитилформамідину V, 0,76 г (7,17 ммоль) карбонату натрію та 0,90 мл (7,85 ммоль) 1,3-дигідропропану в 2,5 мл диметилформаміду кип'ятили протягом 2 год. Охолоджену реакційну суміш розтирали з 10 мл суміші гексан-ізопропанол (1:3), осад відфільтровували, промивали невеликими порціями води, потім 2×10 мл сумішню петролейний етер-ізопропанол (3:1) та петролейним етером. Одержаний осад йодиду цільової солі (2,72 г) переводили у перхлорат у воді додаванням надлишку (10–15%) перхлорату натрію. Осад відфільтровували, промивали водою, сумішню гексан-ізопропанол (3:1) і сушили. Вихід 2,31 г (77%). $T_{\text{пл}}=234-235^{\circ}\text{C}$ (ізопропанол). Знайдено, %: С 62,8; Н 6,9; Сl 8,4; N 6,7. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Обчислено, %: С 62,8; Н 6,9; Сl 8,4; N 6,7. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,27 с (18H, CH_3C), 2,37 м (2H, CH_2C), 3,79 с (CH_2N), 7,06 с (4H, Ar), 8,64 с (1H, CHN). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 17,0 (o- CH_3C), 20,4 (p- CH_3C), 19,1 (CH_2C), 45,6 (CH_2N), 129,4 (CH, Ar), 134,4 (o- CH_3C), 136,8 (p- CH_3C), 139,1 (ipso-CN), 155,7 (CHN).

1,3-Біс-(2,6-діізопропілфеніл)-5,6-дигідро-4Н-піримідинію перхлорат (IX)

Суміш 3 г (8,24 ммоль) 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)формамідину VII, 0,95 мл (8,24 ммоль) 1,3-дигідропропану та 0,87 г карбонату натрію в 4,1 мл диметилформаміду кип'ятили протягом 6 год. Охолоджену реакційну суміш розтирали з 15 мл води, осад відфільтровували, промивали невеликими порціями води, сушили. Вихід солі 4,28 г (98%). Одержаний осад йодиду цільової солі переводили у перхлорат у воді шляхом додавання надлишку перхлорату натрію. Вихід 3,37 г (81%). $T_{\text{пл}}=270-272^{\circ}\text{C}$ (ізопропанол). Знайдено, %: С 66,7; Н 8,1; Сl 7,0; N 5,5. $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Обчислено, %: С 66,6; Н 8,2; Сl 7,0; N 5,6. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,20 д (12H, J 6,8 Гц, CH_3C , i-Pr), 1,31 д (12H, J 6,8 Гц, CH_3C , i-Pr), 2,42 м (2H, CH_2C), 2,96 т (2H, J 6,8 Гц, CHC , i-Pr), 3,83 м (4H, CH_2N), 7,37 д (2H, J 6,8 Гц, Ar), 7,49 дд (4H, J 6,8 Гц, Ar), 9,03 с (1H, CHN). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 18,8 (CH_2C), 24,1, 24,3 (CH_3C , i-Pr), 28,1 (CHC , i-Pr), 47,7 (CH_2N), 124,7 (m- CH , Ar), 130,4 (p- CH , Ar), 136,1 (ipso-C, Ar), 145,1 (o-C, Ar), 155,4 (C^2HN).

1,3-Ді(1-адамантил)-2-ціанометил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин (XI)

Суміш 0,3 г (0,62 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)-5-хлоро-5,6-дигідро-4Н-піримідинію перхлорату III та 0,054 г (1,24 ммоль) 55% суспензії гідриду натрію в мінеральній олії перемішували

при 45°C з 10 мл ацетонітрилу 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%). $T_{пл.}=180-181^{\circ}\text{C}$ (ацетонітрил). Знайдено, %: С 80,0; Н 9,4; N 10,5. $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_3$. Обчислено, %: С 79,8; Н 9,5; N 10,7. Спектр ^1H ЯМР (бензен- d_6), δ , м.ч.: 1,47 (м, 12 Н); 1,65 (м, 9Н); 1,81 (м, 3Н); 1,92 (м, 6Н) (Ad); 2,16 (дд, 1Н, CH_2CN), 2,20 (дд, 1Н, CH_2CN) (J^2 16,4 Гц, J^3_{cis} 5,2 Гц, J^5 1,2 Гц); 2,43 (дд, 1Н, CH_2CN), 2,48 (дд, 1Н, CH_2CN) (J^2 16,4 Гц, J^3_{trans} 7,8 Гц), 3,01 (д, 1Н, CH_2N), 3,05 (д, 1Н, CH_2N) (J^2 17,1 Гц, J^3_{cis} 1,3 Гц); 3,19, 3,24 (д, 1Н, J^2 17,1 Гц, CH_2N); 4,54 (м, 1Н, =CHC); 4,81 (т, 1Н, J 6,6 Гц, CHC); 6,08 (д, 1Н, J 8,0 Гц, =CHN). Спектр ^{13}C ЯМР (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 (Ca+N); 126,9 (=CHN).

1,3-Димезитил-2-ціанометилгексагідропіримідин (XIII)

Суміш 2,21 г (5,26 ммоль) 1,3-димезитил-5,6-дигідро-4Н-піримідиній перхлорату VIII та 0,34 г (5,26 ммоль) 37% суспензії гідриду натрію в мінеральній олії перемішували при 12°C в 15 мл ацетонітрилу протягом 6 год до повного виділення водню. Утворений осад відфільтровували, промивали невеликими порціями ацетонітрилу та екстрагували продукт гарячим бенzenом з наступною фільтрацією від мінеральної олії. Бензен випаровували у вакуумі, осад промивали петролейним етером, відфільтровували, сушили. Вихід 1,34 г (71%). $T_{пл.}=170-171^{\circ}\text{C}$ (ацетонітрил). Знайдено, %: С 79,9, Н 8,4, N 11,7. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3$. Обчислено, %: С 79,7, Н 8,6, N 11,6. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 1,82 с (2Н, CH_2C), 2,10 с (14Н, о- CH_3C , CH_2N), 2,67 с (6Н, п- CH_3C), 2,85 д (2Н, CH_2CN , 8,0 Гц), 3,00 т (2Н, CH_2N , J 11,6 Гц), 5,01 с (1Н, CHN), 6,63 с (2Н, Ar), 6,88 с (2Н, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 19,8 (CH_2C), 20,6 (о- CH_3C), 20,8 (CH_2CN), 27,1 (п- CH_3C), 50,9 (CH_2N), 72,3 (CHN), 117,2 (CN), 130,4, 130,6 (м-CH, Ar), 135,8, 136,0 (о- CH_3C), 140,1 (п- CH_3C), 143,3 (ipso-CN).

1,3-Ді(1-адамантил)-5,6-дигідро-4Н-піримідиній-5-оксид (XIV)

а) Суміш 0,5 г (1,11 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)-5-ацетокси-5,6-дигідро-4Н-піримідиній перхлорату IV, 0,126 г (1,11 ммоль) 99% трет-бутоксиду калію і 7 мл метанолу перемішували при кімнатній температурі протягом 10 хв, додавали 5 мл толуену та перемішували протягом 20 хв. Осад KClO_4 відфільтровували, матковий розчин випаровували, продукт сушили при 80°C в вакуумі. Вихід (86%). $T_{пл.}=152-154^{\circ}\text{C}$ (толуен).

Знайдено, %: С 78,0; Н 10,0; N 7,5. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$. Обчислено, %: С 78,2; Н 9,9; N 7,6. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м.ч.: 1,57 (м, 24Н); 1,97 (м, 6Н) (Ad); 2,57 – 2,76 (м, 4Н, CH_2N); 3,69 (м, 1Н, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6), δ , м.ч.: 30,1; 37,1; 43,3; 50,1 (Ad); 44,9 (CH_2N); 70,3 (CHO); 127,6 (CHN).

б) Суміш 0,5 г (1,07 ммоль) 1,3-ді(1-адамантил)-5-гідрокси-5,6-дигідро-4Н-піримідиній перхлорату II, 0,12 г (1,07 ммоль) 99% трет-бутоксиду калію, 6 мл толуену і 2 мл трет-бутанолу перемішували при кімнатній температурі протягом 30 хв. Осад KClO_4 відфільтровували, матковий розчин випаровували, продукт сушили при 80°C в вакуумі. Вихід 0,33 г (84%). $T_{пл.}=152-154^{\circ}\text{C}$ (толуен).

1,3-Димезитил-5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденміді (I) хлорид (XV)

Суміш 0,2 г (0,55 ммоль) 1,3-димезитил-2-ціанометилгексагідропіримідину XIII та 0,055 г (0,55 ммоль) хлориду міді(I) перемішували при кімнатній температурі в 5 мл ацетонітрилу протягом 1 год, а потім кип'ятили протягом 2 год. Ацетонітрил випаровували, осад розчиняли в 5 мл хлороформу та фільтрували через тонкий шар силікагелю. Хлороформ випаровували, осад промивали гексаном, сушили. Вихід 0,12 г (52%). $T_{пл.}=269-271^{\circ}\text{C}$ (ацетонітрил). Знайдено, %: С 63,1, Н 6,8, Cl 8,4, Cu 15,1, N 6,6. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClCuN}_2$. Обчислено, %: С 63,0, Н 6,7, Cl 8,5, Cu 15,2, N 6,7. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,24 с (24Н, CH_2C , CH_2N , CH_3C), 6,98 с (4Н, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 17,2 (о- CH_3C), 20,0 (CH_2C), 20,3 (п- CH_3C), 43,4 (CH_2N), 129,0 (м-CH, Ar), 134,2 (о- CH_3C), 136,7 (п- CH_3C), 141,9 (ipso-CN), 198,4 (C-Cu).

1,3-Димезитил-5,6-дигідро-4Н-піримідин-2-іліденміді (I) йодид (XVI)

Суміш 0,35 г (0,83 ммоль) 1,3-димезитил-5,6-дигідро-4Н-піримідиній перхлорату VIII, 0,16 г (0,83 ммоль) йодиду міді(I), 0,096 г (0,83 ммоль) трет-бутоксиду калію, 0,16 г (2,08 ммоль) диметилсульфоксиду та 7 мл тетрагідрофурану перемішували при кімнатній температурі протягом 3 год, додавали 0,04 г (0,21 ммоль) (25% надвишок) йодиду міді(I) та 0,024 г (0,21 ммоль) трет-бутоксиду калію та витримували реакційну масу при перемішуванні протягом 3 год. Реакційну суміш фільтрували через тонкий шар силікагелю, промивали невеликими порціями (5×1,0–1,5 мл) тетрагідрофурану, розчинник випаровували, утворений осад продукту розтирали гексаном, відфільтровували, сушили. Вихід 0,38 г (89%). $T_{пл.}=224-226^{\circ}\text{C}$ (розкл.). Знайдено, %: С 51,8, Н 5,5, I 24,7, Cu 12,3, N 5,6. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CuIN}_2$. Обчислено, %: С 51,7, Н 5,5, I 24,8, Cu 12,4, N 5,5. ^1H ЯМР (CDCl_3 , TMS), δ , м.ч.: 2,26 м (2Н, CH_2C), 2,26 м (18Н, CH_3C , Ar), 3,34 м (4Н,

CH₂N), 6,91 м (4H, Ar). ¹³C ЯМР (CDCl₃, TMS), δ, м. д.: 17,9 (CH₃C, Ar), 20,7 (CH₂C), 44,1 (CH₂N), 129,6 (CH, Ar), 134,6 (p-CH₃C, Ar), 138,2 (o-CH₃C, Ar), 141,7 (ipso-C, Ar), 202,8 (C²).

1,3-Ди-(2,6-діізопропілфеніл)-5,6-дигідро-4H-піримідин-2-ліденсрібла йодид (XVII)

До розчину 0,3 г (0,56 ммоль) солі IX у 10 мл безводного дихлорметану додавали 0,13 г (0,56 ммоль) оксиду срібла та перемішували при кімнатній температурі протягом 24 год. Одержану дисперсію фільтрували через силікагель (70/230 мц), промивали дихлорметаном. Розчинник випаровували досуха. Вихід 0,07 г (39%). Знайдено, %: С 47,4; Н 5,0; Ag 19,0; І 22,6; N 5,0. C₂₂H₂₈AgIN₂. Обчислено, %: С 47,6; Н 5,1; Ag 19,4; І 22,9; N 5,1. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMS), δ, м. д.: 1,28 д, 1,31 д (24H, CH₃C); 2,37 м (2H, CH₂C), 3,04 кв (4H, CHCH₃), 3,44 т (4H, CH₂N), 7,19 м (4H, м-Ar), 7,33 м (2H, п-Ar). ¹³C ЯМР (CDCl₃, TMS), δ, м. д.: 20,6 (CH₂C), 25,0, 25,2 (CH₃C, Ar), 28,8 (CHCH₃), 46,3 (CH₂N), 125,0 (м-CH, Ar), 129,7 (п-CH, Ar), 142,4 (ipso-C, Ar), 145,6 (о-CH, Ar), 208,1, 210,3 (C²).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Denk M.K., Sirsh P., Herrmann W.A. The first metal complexes of bis(diisopropylamino)carbene: synthesis, structure and ligand properties // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – Vol.649. – P.219-224.
2. Magill A.M., Cavell K.J., Yates B.F. Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and nonaqueous solvents – theoretical predictions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol.126. – № 28. – P.8717-8724.
3. *Bis(diisopropylamino)carbene* / Alder R.W., Allen P.R., Murray M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – Vol.35. – № 10. – P.1121-1123.
4. *Complexation of stable carbenes with alkali metals* / Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C. et al. // *Chem. Commun.* – 1999. – P.241-242.
5. Saba S., Brescia A.-M., Kaloustian M.K. One-pot synthesis of cyclic amidinium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates; the simplest models of N⁵,N¹⁰-methenyltetrahydrofolate coenzyme // *Tetrahedron Lett.* – 1991. – Vol.32. – № 38. – P.5031-5034.
6. Yun J., Marinez E.R., Grubbs R.H. A new ruthenium-based olefin metathesis catalyst coordinated with 1,3-dimesityl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene: synthesis, X-ray structure, and reactivity // *Organometallics.* – 2004. – Vol.23. – P.4172-4173.
7. Orelli L.R., Garcia M.B., Perillo I.A. Synthesis of 1-Aryl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidines and 1-Aryl-3-substituted 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium Salts // *Heterocycles.* – 2000. – Vol.53. – № 11. – P.2437-2450.
8. *1,3-Dialkyl- and 1,3-diaryl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene rhodium(I) and palladium(II) complexes: synthesis, structure, and reactivity* / Mayr M.R., Wurst K., Ongania K.H.

et al. // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol.10. – P.1256-1266.

9. *Novel expanded ring N-heterocyclic carbenes: free carbenes, silver complexes, and structures* / Iglesias M., Beetstra D.J., Knight J.C. et al. // *Organometallics.* – 2008. – Vol.27. – № 13. – P.3279-3289.

10. *A new synthetic method for the preparation of protonated-NHCs and related compounds* / Jazsar R., Liang H., Donnadiou B. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol.691. – P.3201-3205.

11. *First silver complexes of tetrahydropyrimidin-2-ylidenes* / Herrmann W.A., Schneider S. K., Целе К. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – Vol.689. – P.2441-2449.

12. *Expanded ring and functionalized expanded ring N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis* / Binobaid A., Iglesias M., Beetstra D.J. et al. // *Dalton Trans.* – 2009. – P.7099-7112.

13. *Нові розщеплення 3,5-незаміщених 1,2,4-триазолієвих солей. Синтез 1,3-ді(1-адамантил)амідину* / М. Короткіх, А.В. Кнішевицький, Г.Ф. Раєнко, Т.М. Пехтерева // *Доп. НАН України.* – 2003. – № 1. – С.139-145.

14. *Mayr M., Buchmeiser M.R. Rapid screening of new polymer-supported palladium (II) bis(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes)* // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – № 25. – P.231-236.

15. *Киселёв А.В. Синтез гетероароматических бискарбенов ряда 1,2,4-триазола и новые пути получения карбеновых комплексов переходных металлов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03.* – Донецк, 2008. – 148 с.

Надійшла до редакції 27.11.2014

SYNTHESIS OF STERICALLY SHIELDED DIAMINOCARBENOIDS OF THE PYRIMIDINE SERIES

A.V. Knishevitsky, N.I. Korotkikh, T.M. Pekhtereva, I.A. Krasnorutsky, O.P. Shvaika

The L.M. Litvinenko Institute for Physical Organic and Coal Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, Donetsk, Ukraine

The novel carbenoid salts were synthesized by the interaction of sterically hindered dialkyl- and diarylformamidines with epichlorhydrin and diiodopropane, these carbenoid salts being precursors for six-membered diaminocarbenes 5,6-dihydro-4H-pyrimidine-2-ylidenes comprising 1-adamantyl, mesityl and 2,6-diisopropylphenyl substituents. The representatives of a new series of carbene and acetonitrile adducts (i.e. cyanomethylazines) were obtained by means of the deprotonation of the salts mentioned above by sodium hydride in acetonitrile. The applicability of cyanomethylazines for obtaining copper carbene complexes was demonstrated in a reaction of 1,3-dimesityl-2-cyanomethylhexahydropyrimidine with copper(I) chloride. The novel diaminocarbene copper(I) and silver(I) complexes were obtained by the interaction of 5,6-dihydro-4H-pyrimidinium salts with silver(I) oxide and copper(I) iodide in the presence of potassium tert-butoxide.

Keywords: diaminocarbenes; cyanomethylazines; copper and silver carbene complexes; formamidines; amidinium salts; deprotonation.

REFERENCES

1. Denk M.K., Sirsh P., Herrmann W.A. The first metal complexes of bis(diisopropylamino)carbene: synthesis, structure and ligand properties. *J. Organomet. Chem.*, 2002, vol. 649,

pp. 219-224.

2. Magill A.M., Cavell K.J., Yates B.F. Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and nonaqueous solvents—theoretical predictions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 28, pp. 8717-8724.

3. Alder R.W., Allen P.R., Murray M., Orpen A.G. Bis(diisopropylamino)carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, vol. 35, no. 10, pp. 1121-1123.

4. Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C.P., Linehan E., Oliva J.M., Orpen J.A., Qauyle M.J. Complexation of stable carbenes with alkali metals. *Chem. Commun.*, 1999, pp. 241-242.

5. Saba S., Brescia A.-M., Kaloustian M.K. One-pot synthesis of cyclic amidinium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates; the simplest models of N⁵,N¹⁰-methenyltetrahydrofolate coenzyme. *Tetrahedron Lett.*, 1991, vol. 32, no. 38, pp. 5031-5034.

6. Yun J., Marinez E.R., Grubbs R.H. A new ruthenium-based olefin metathesis catalyst coordinated with 1,3-dimesityl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene: synthesis, X-ray structure, and reactivity. *Organometallics*, 2004, vol. 23, pp. 4172-4173.

7. Orelli L.R., Garcia M.B., Perillo I.A. Synthesis of 1-Aryl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidines and 1-aryl-3-substituted 1,4,5,6-tetrahydropyrimidinium salts. *Heterocycles*, 2000, vol. 53, no. 11, pp. 2437-2450.

8. Mayr M.R., Wurst K., Ongania K.H., Buchmeiser M.R. 1,3-Dialkyl- and 1,3-diaryl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene rhodium(I) and palladium(II) complexes: synthesis, structure, and reactivity. *Chem. Eur. J.*, 2004, vol. 10, no. 5, pp. 1256-1266.

9. 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 car-

benes: free carbenes, silver complexes, and structures. *Organometallics*, 2008, vol. 27, no. 13, pp. 3279-3289.

10. Jazzar R., Liang H., Donnadiou B., Bertrand G. A new synthetic method for the preparation of protonated-NHCs and related compounds. *J. Organomet. Chem.*, 2006, vol. 691, pp. 3201-3205.

11. Herrmann W.A., Schneider S.K., Ціфеле К., Sakamoto M., Herdtweck E. First silver complexes of tetrahydropyrimidin-2-ylidenes. *J. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 689, pp. 2441-2449.

12. Binobaid A., Iglesias M., Beetstra D.J., Kariuki B., Dervisi A., Fallis I.A., Cavell K. Expanded ring and functionalized expanded ring N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis. *Dalton Trans.*, 2009, pp. 7099-7112.

13. Korotkikh M.I., Knishevitsky A.V., Rayenko G.F., Pekhtereva T.M. Nove rozschepplennia 3,5-nezamischenych 1,2,4-triazolievych soley. Syntez 1,3-di(1-adamantyl)amidynu [New cleavage of 3,5-unsubstituted 1,2,4-triazolium salts. Synthesis of 1,3-di(1-adamantyl)amidine]. *Dopovidi NAN Ukrayiny*, 2003, no. 1, pp. 139-145. (in Ukrainian).

14. Mayr M., Buchmeiser M.R. Rapid screening of new polymer-supported palladium (II) bis(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes). *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, vol. 25, no. 1, pp. 231-236.

15. Kiselyov A.V., *Sintez heteroaromaticheskikh biskarbenov riada 1,2,4-triazola i novyye puti poluchenia karbenovych kompleksov perehodnykh metallov* [Synthesis of heteroaromatic bis-carbenes of the 1,2,4-triazole series and new pathways for obtaining transition metal complexes]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Donetsk Institute for Physical, Organic and Coal Chemistry after L.M. Litvinenko, 2008 (in Russian).