

ルテニウム触媒を用いたアミジン類とアリルアルコール類からの脱水素カップリングによるピリミジン類の合成

(同志社大学¹) ○名須川 雄仁¹・中村 光¹・太田 哲男¹・大江 洋平¹

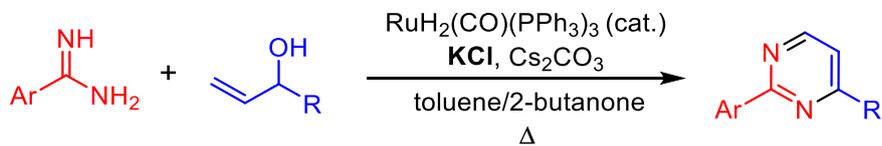
Synthesis of Pyrimidines by the Ruthenium-catalyzed Dehydrogenative coupling of amidines and Allylic Alcohols (¹*Doshisha University*) ○Takehito Nasukawa,¹ Akira Nakamura,¹ Tetsuo Ohta,¹ Yohei Oe¹

Pyrimidine derivatives are widely recognized for their biological activity and extensive applications in pharmaceuticals and agrochemicals. Catalytic methods for the direct conversion of allyl alcohols and amidines into pyrimidines, despite their accessibility and ease of handling, remain underexplored. In this research, an efficient method for synthesizing pyrimidines under catalytic conditions is established. The reaction of benzamidine with an allyl alcohol, catalyzed by $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ and KCl as an additive in a mixed solvent of toluene and 2-butanone, yielded the desired pyrimidines in high yield.

Keywords : Dehydrogenation; Pyrimidines; Amidines; Allylic Alcohols; Ruthenium catalyst

ピリミジン骨格を有する化合物は生理活性を示すものが多く、医農薬品など様々な用途で利用されている。これまでに、ピリミジン骨格はアミジンを基質とする方法が広く用いられており、近年では金属触媒を用いた脱水素反応を伴う合成法が着目されている。^{1,2)} しかし既存の手法では、特殊な金属触媒の使用に加えて、4位と6位の両方に置換基をもつ構造の合成に限られているという課題があった。ところで我々の研究室では、ルテニウム触媒を用いた反応開発を行ってきた。今回、入手容易かつ取り扱いやすいアリルアルコール類に着目し、市販のルテニウム触媒を用いた脱水素反応を鍵とした新規ピリミジン合成法を開発した。

検討の結果、アリルアルコール類とベンズアミジンに対して、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒 (2.5 mol%) および Cs_2CO_3 (0.5 当量) 存在下、トルエンと2-ブタノンの混合溶媒中で加熱を行うと、目的のピリミジンが得られた。特に、KCl を添加することでピリミジンの収率が大幅に増加することがわかった。KCl の添加量は、アミジンに対して0.5 当量が最適であり、これにより収率は最大で50%程向上した。本発表では、条件検討の詳細、基質適用範囲、また反応機構について報告する。



1) N. Deibl, K. Ament, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12804-12807.

2) R. Mondal, G. Chakraborty, A. K. Guin, S. Sarkar, N. D. Paul, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 13186-13197.