OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Organocatalyzed Enantioselective Rauhut-Currier Reaction and Formal [3+2] Cycloaddition : Their Application to the Synthesis of α-Alkylidene-γ-butyrolactones and Benzofuranones
Author(s)	Nguyen, Tue Minh-Nhat
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50460
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

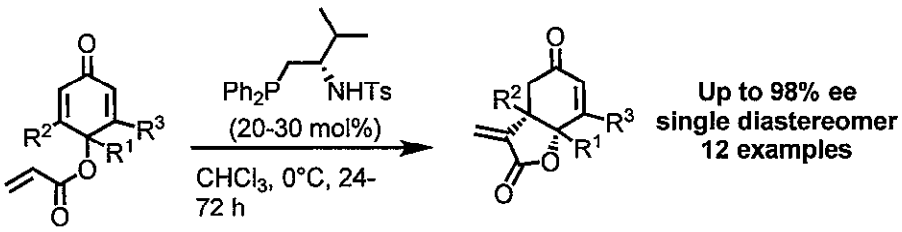
The University of Osaka

Form 3

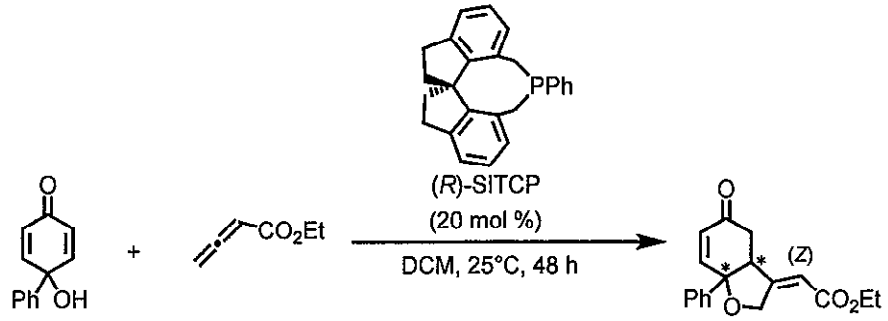
Abstract of Thesis

Name (Nguyen, Tue Minh-Nhat)	
Title	Organocatalyzed Enantioselective Rauhut-Currier Reaction and Formal [3+2] Cycloaddition: Their Application to the Synthesis of α-Alkylidene-γ-butyrolactones and Benzofuranones (有機分子触媒によるエナンチオ選択的Rauhut-Currier反応と形式的[3+2]環化付加反応の開発：α-アルキリデン-γ-ブチロラクトン及び、ベンゾフラノン合成への応用)

Abstract of Thesis



Chapter 1: The Rauhut- Currier (RC) reaction is known to be a readily access synthetic pathway to α-substituted enones The acid- base organocatalyzed intramolecular RC reaction of the dienone enolates has been developed. The enantioselective RC process produces the highly functionalized α-methylidene-γ-butyrolactones as a single diastereomer with up to 98% ee.[1]



Chapter 2: Enantioselective cycloaddition of allenoates is a useful strategy for the synthesis of heterocycles containing adjacent chiral centers.[2] Formal [3+2] cycloaddition reaction of allenoate through a unique mechanistic pathway has been discovered. SPINOL derived monophosphine catalyst furnishes the benzofuranone product in high diastereomeric ratios, good yields, and enantioselectivity up to 66% ee.

[1] (a) S. Takizawa, T. M.-N. Nguyen, A. Grossmann, D. Enders, H. Sasai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5423. (b) S. Takizawa, T. M.-N. Nguyen, A. Grossmann, M. Suzuki, D. Enders, H. Sasai, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 1202.

[2] (a) S. Takizawa, F. A. Arteaga, Y. Yoshida, M. Suzuki, H. Sasai, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 4142; (b) S. Takizawa, F. A. Arteaga, Y. Yoshida, M. Suzuki, H. Sasai, *Asian J. Org. Chem.*, **2014**, *3*, 412

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	(Tue Minh-Nhat Nguyen)	
	(職)	氏　名
論文審査担当者	主 査　教 授	笹井　宏明
	副 査　教 授	小川　琢治
	副 査　教 授	中谷　和彦
	副 査　准教授	滝澤　忍

論文審査の結果の要旨

学位申請者は、不斉有機分子触媒によるエナンチオ選択的な分子内Rauhut-Currier反応を開発した。α,β-不飽和カルボニル化合物同士の反応であるRauhut-Currier反応は、類縁のMorita-Baylis-Hillman反応に比べて両反応基質の反応制御が困難である。申請者は、α,β-不飽和エステルとシクロヘキサジエノン部位を持つ反応基質をデザインし、アミノ酸由来の酸塩基型有機分子触媒を用いた場合のみ、極めて効率よく反応が進行することを見いだした。得られたα-アルキリデン-γ-ブチロラクトンの変換反応により、医薬資源となりうる新規化合物が収率良く得られることも示している。さらに、キラルなスピロ型ホスフィン(*R*)-SITCPを触媒として、4-ヒドロキシシクロヘキサジエノン誘導体とアレン酸エステルとの形式的[3+2]環化付加反応を検討し、ベンゾフラノン誘導体が一段階で合成できることを見いだした。反応生成物のエナンチオ選択性は中程度ながら、高い *Z* 選択性が発現しており、高度に官能基化されたベンゾフラノン誘導体の簡便合成法として意義深い。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。