

Réactions à économie d'atome

Cycloisomérisations d'alcynes catalysées par des métaux de transition

Véronique Michelet

Résumé

Cet article décrit quelques exemples récents issus des réactions de cycloisomérisation des alcynes. Les versions intramoléculaires d'addition de nucléophiles oxygénés sur des alcynes sont présentées. Selon le métal et les conditions réactionnelles, les processus de cyclisation sont de type *endo* ou *exo* et permettent d'accéder à des structures cycliques de type cétales ou lactones fonctionnalisés. L'utilisation de métaux comme l'iridium ou l'or a permis de mettre en évidence de nouvelles sélectivités et réactivités des alcynes, conduisant ainsi à des précurseurs de produits naturels ou d'intérêt biologique. L'addition de nucléophiles carbonés a également été largement étudiée. Dans le cas des énynes, l'utilisation récente des complexes de platine et d'or a permis de découvrir de nouveaux réarrangements et réactions en tandem à économie d'atome.

Mots-clés

Catalyse, cycloisomérisation, alcynes fonctionnalisés, économie d'atome, réaction tandem.

Abstract

Metal-catalyzed cycloisomerization reactions of functionalized alkynes

This article describes some recent examples concerning the metal-catalyzed cycloisomerization reactions of functionalized alkynes. The intramolecular addition of oxygen-containing nucleophiles to alkynes leads to ketals or lactones. The addition occurs through an *exo* or *endo* process depending on the metal and conditions. The use of iridium or gold catalysts had allowed the discovery of novel selectivity affording an easy access to some important building blocks for organic synthesis. The addition of carbon-nucleophile has been widely performed in the presence of transition metal. In the case of enynes, some very peculiar reactivity may be found, especially novel tandem reactions have been discovered and exemplified in the presence of platinum and gold.

Keywords

Catalysis, cycloisomerization, functionalized alkynes, atom economy, tandem reactions.

La gestion des ressources énergétiques, des matières premières, et les problèmes d'environnement ont été analysés lors de sommets mondiaux sous l'égide des Nations-Unies à Rio de Janeiro en 1992, puis à Johannesburg en 2002 [1]. Des priorités politiques dans des domaines variés tels que l'économie, la recherche, la santé, le développement industriel ou encore l'éducation ont été établies pour favoriser un développement dit durable dans les années à venir.

Dans le domaine de la chimie, et en étroite collaboration avec l'agence américaine pour la protection de l'environnement (« US Environmental Protection Agency »), Paul Anastas et John Warner ont introduit le concept de « chimie verte » et placé la catalyse parmi les douze principes énoncés [2]. La catalyse représente ainsi l'un des points centraux d'une chimie moderne : elle permet en effet de limiter les quantités de réactifs utilisées, d'économiser l'énergie en augmentant l'efficacité des procédés et de faciliter les séparations en augmentant les sélectivités.

Parmi les nombreuses réactions catalytiques développées dans la littérature, un intérêt particulier a été accordé aux réactions de cycloisomérisation qui répondent également au souci d'économie d'atome puisque l'ensemble du squelette de départ d'une molécule se retrouve en fin de réaction, sans production de déchets. Les alcynes sont des éléments fonctionnels susceptibles de participer à des réactions de cycloisomérisation lorsqu'ils sont complexés à des acides de Lewis, et de subir des additions nucléophiles d'hétéroatomes ou de dérivés carbonés [3]. L'addition intramoléculaire de

nucléophiles oxygénés permet d'accéder aisément à des hétérocycles, précurseurs de produits naturels ou d'intérêt biologique. Lorsque le nucléophile est un alcène, il est possible d'observer des réarrangements originaux en présence de métaux de transition (figure 1). Les énynes ont une place

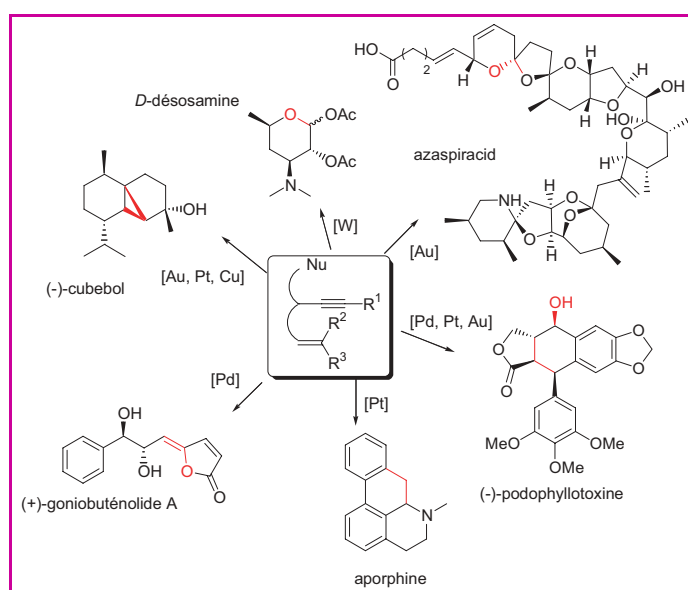


Figure 1 - Quelques exemples d'accès à des molécules naturelles et d'intérêt biologique.

tout à fait spéciale en catalyse et leur réactivité permet d'envisager la découverte de nouvelles réactions.

Parmi les métaux de transition les plus utilisés, le palladium reste le maître incontestable à la fois pour la mise au point des réactions et pour la diversité des structures obtenues. La percée de métaux comme le platine ou plus récemment l'or en catalyse a permis de découvrir de nouveaux réarrangements ainsi que de nouvelles réactivités [4].

Addition de nucléophiles oxygénés

La synthèse d'hétérocycles fait l'objet de nombreuses études [3] et les processus intramoléculaires permettent de réaliser la construction de squelettes précurseurs de molécules d'intérêt biologique [5]. Le palladium est de loin le métal le plus utilisé et a permis de concevoir des processus en tandem [6] et d'augmenter la complexité des structures formées. L'accès aux unités furaniques et pyraniques, intermédiaires clés en synthèse, a été développé en mettant à profit les réactions d'hydroalkoxylation intramoléculaire catalysées par des métaux de transition (figure 2) [7]. La cyclisation d'alcools ou de dérivés carbonylés conduit aux unités furaniques selon des processus totalement stéréo- et régiosélectifs. Dans le cas des dérivés carbonylés de types cétones ou aldéhydes, ce sont les formes énols ou hémiacétals qui réagissent pour conduire aux dérivés désirés. La synthèse de furanes, de pyranes et de benzofuranes hautement fonctionnalisés peut alors être effectuée par des séquences d'hydroalkoxylation suivies d'un couplage avec un dérivé halogéné ou allylique, ou d'une réaction de carbonylation [3, 5-6].

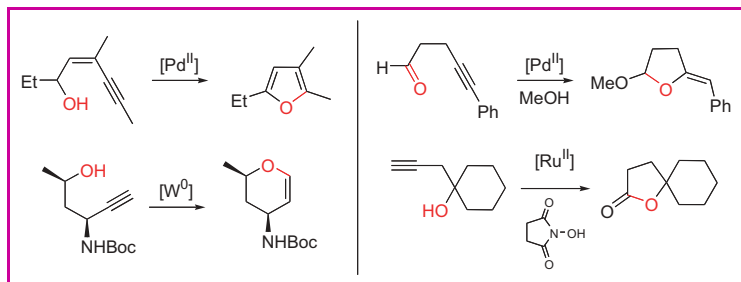


Figure 2 - Cycloisomérisation des alcools catalysées par divers complexes organométalliques.

D'autres métaux que le palladium ont également été utilisés avec succès comme catalyseurs de type acide de Lewis dans la réaction d'hydroalkoxylation intramoléculaire [3]. Dans la majorité des cas, les mêmes intermédiaires réactionnels sont observés et les cyclisations ont lieu selon un processus *exo*. Néanmoins, dans le cas du tungstène, du rhodium et du ruthénium, des cyclisations de type *endo* sont observées [8]. Le piégeage d'intermédiaire réactionnel a permis de développer une réaction de cycloisomérisation/oxydation en présence de *N*-hydroxysuccinimide conduisant à la formation de γ -butyrolactones [9].

Dans ce domaine, nous avons récemment étudié la cyclisation d'alcools bis-homopropargyliques en présence de complexes d'iridium et d'or. Les alcools et diols de départ ont été préparés selon des méthodes classiques d'alkylation, de réduction et de protection. Les complexes d'iridium se sont avérés particulièrement intéressants puisqu'une nouvelle réactivité a été observée dans des conditions très douces, à température ambiante, pour les diols et alcools protégés (figure 3) [10].

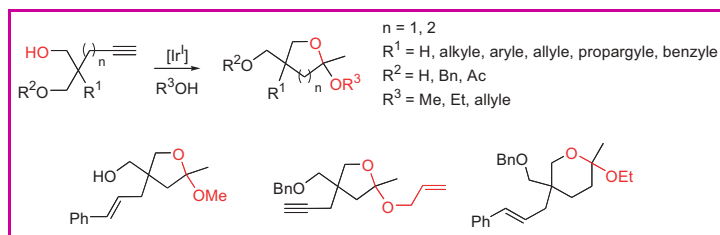


Figure 3 - Réaction tandem cycloisomérisation/hydroalkoxylation des alcools.

L'addition intramoléculaire d'un alcool s'accompagne d'une addition tandem intermoléculaire du solvant utilisé. En particulier, le méthanol, l'éthanol ou l'alcool allylique ont été introduits efficacement sur des structures furaniques ou pyraniques fonctionnalisées. Les complexes d'or ont présenté une sélectivité différente. En particulier, dans le cas des diols, le deuxième alcool participe cette fois à la réaction et des dérivés de type acétals bicycliques [2.2.1], [2.2.2] ou [3.2.1] sont isolés avec d'excellents rendements (figure 4) [11]. D'autres travaux concernant ces réactions de cyclisation d'alcool en présence de complexes d'or sont apparus depuis dans la littérature et ont permis l'application de cette méthodologie à la synthèse de produits naturels [12].

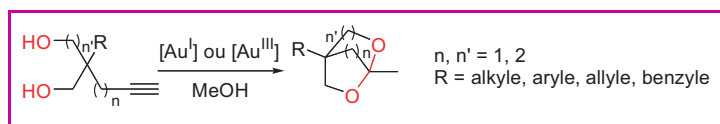


Figure 4 - Cycloisomérisation d'alcools bis-homopropargyliques.

L'addition d'acides carboxyliques sur les alcynes a également été étudiée en présence de métaux de transition. Historiquement, ce sont le mercure et les sels d'argent qui ont été utilisés comme catalyseurs de cette réaction mais, pour des raisons de toxicité du métal ou du solvant utilisé, l'efficacité d'autres métaux a été étudiée [3, 5-6]. La mise au point de réactions tandem couplage/cyclisation catalysées par des complexes de palladium ou de nickel a été décrite. Le piégeage d'intermédiaire réactionnel par des dérivés halogénés, des dérivés carbonylés α,β -insaturés ou des acétates propargyliques a conduit à des lactones hautement fonctionnalisées de stéréochimie (*E*) (figure 5) [6, 13].

Ayant démontré l'efficacité des complexes d'or pour la cyclisation d'alcools, nous avons envisagé d'étudier leur implication dans la formation de lactones. La cyclisation d'acides carboxyliques a été optimisée et est réalisée dans des conditions très douces pour conduire aux lactones fonctionnalisées [14]. De nombreux groupements fonctionnels sont compatibles avec les conditions réactionnelles. La sélectivité est majoritairement en faveur d'une cyclisation *exo*, avec une addition en *anti* du nucléophile par rapport au complexe alcyne-métal. D'une

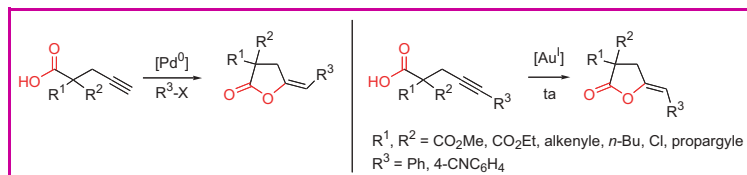


Figure 5 - Cycloisomérisations d'acides carboxyliques acétyléniques catalysées par des complexes de palladium et d'or.

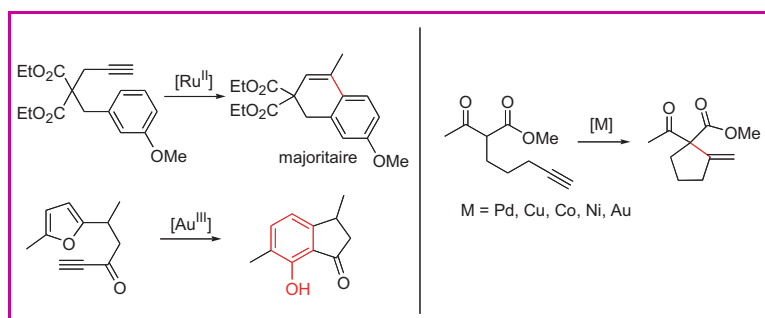


Figure 6 - Formations de liaisons C-C catalysées par des complexes organométalliques.

façon tout à fait complémentaire avec les méthodologies développées en présence de palladium [6, 13], les lactones de stéréochimie (*Z*) sont ici obtenues.

Addition de nucléophiles carbonés

L'efficacité des métaux de transition s'est également illustrée pour la formation de liaison carbone-carbone par addition intramoléculaire de composés insaturés ou de dérivés carbonyles sur les alcynes. Les réactions de cycloisomérisation d'arylalcynes en présence de Ru(II), de Pt(II), d'In(III), de Ga(III) ou d'Au(III) permettent d'accéder par exemple à des squelettes de type dihydronaphtalènes, dihydrobenzocycloheptènes ou phénanthrènes (figure 6) [15]. Cette méthode a été appliquée avec succès à la synthèse d'alkaloïdes naturels de la famille de l'aporphine. Une nouvelle réaction a été découverte lors de l'étude de la cycloisomérisation de furanes acétyléniques en présence d'AuCl₃ [16] conduisant à la formation exclusive d'indanones, qui sont des intermédiaires clés dans la synthèse de produits naturels comme le sesquiterpène jungianol. La réaction de Conia-ène est également une méthode moderne et générale de formation de carbocycles fonctionnalisés [17] (figure 6).

Dans le cas où le nucléophile carboné est un alcène, c'est-à-dire pour des molécules de type énynes, des réactivités et sélectivités tout à fait particulières sont observées. La chimie des énynes est en effet extrêmement riche et permet la préparation d'hétéro- et de carbocycles variés en fonction du métal choisi (Pd, Ir, Ru, Ni, Ti, Co, Rh, Pt, Au) et de l'ényne [4b]. L'équipe de Barry Trost (Université de Stanford) a sans nul doute été pionnière dans l'étude et le développement de ces réactions de cycloisomérisation de type « Alder-ene » et a démontré son grand intérêt dans la synthèse totale de produits naturels [18]. Les développements les plus récents utilisent des catalyseurs d'or et de platine [4]. La présence de fonctions nucléophiles et électrophiles dans la molécule autorise la formation en tandem de plusieurs liaisons, créant ainsi des structures polycycliques complexes à partir de précurseurs simples d'accès (figure 7) [19]. Ces réarrangements catalysés par des complexes d'or ou de platine représentent une voie d'accès rapide aux produits naturels de la famille des terpènes et des caranes [4].

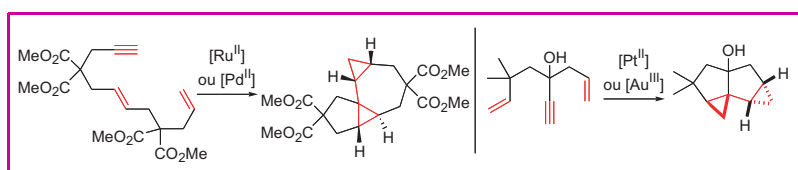


Figure 7 - Réactions tandem - Cycloisomérisation d'énynes.

Nous nous intéressons aux réactions de cycloisomérisation d'ényne-1,6 en présence de divers nucléophiles extérieurs (oxygénés, azotés ou carbonés). L'addition d'eau suivie de la cyclisation d'éthers propargyliques avait été découverte en présence de complexes hydrosolubles du palladium [20]. Cette réaction totalement diastéréosélective et donc idéale en terme d'économie d'atome a été étudiée d'un point de vue mécanistique et a permis de proposer une nouvelle voie d'accès à des lignanes de la famille de la podophyllotoxine aux propriétés cytotoxiques (figure 8) [21].

Les travaux les plus récents dans le domaine ont montré l'efficacité des complexes du mercure, du platine et d'or, et sont développés par notre groupe et d'autres équipes [22-23]. La première version asymétrique a été décrite en présence d'un complexe de Pt(II) associé à une monophosphine atropoisomère Ph-BINEPINE, et conduit à des alcools et éthers avec de bons excès énantiomériques (figure 9) [22]. Nous avons également récemment mis au point un système catalytique efficace et général à base d'Au(III) [24]. L'utilisation d'autres nucléophiles que l'eau ou des alcools est possible : en particulier, la découverte de la réaction tandem de type Friedel-Crafts/cyclisation permet d'introduire des aromatiques riches en électrons et de cycliser tous les énynes-1,6 de façon totalement diastéréosélective [25] (figure 8).

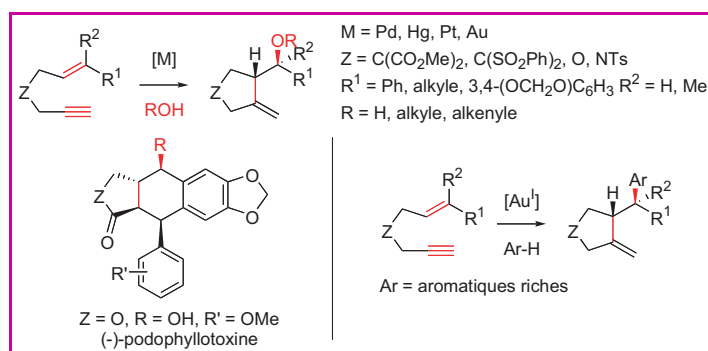


Figure 8 - Réactions d'alkoxycyclisation et de type Friedel-Crafts/cyclisation.

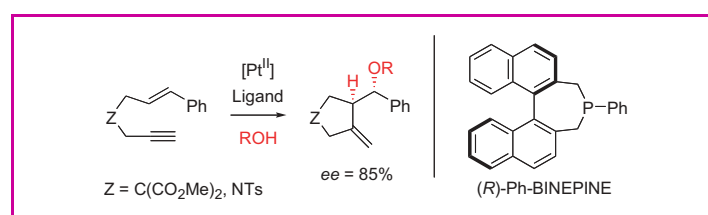


Figure 9 - Réaction d'alkoxycyclisation asymétrique.

Conclusion

La catalyse permet donc d'accéder à des structures cycliques fonctionnalisées dans des conditions douces. Les additions de nucléophiles oxygénés ou carbonés sur les alcynes catalysées par des métaux de transition ont donc connu des développements récents, en particulier en présence de métaux comme le platine ou l'or. Selon le métal utilisé et le substrat, la découverte de nouvelles sélectivités et de nouvelles réactions permet la préparation de molécules complexes, aux squelettes élaborés à partir de précurseurs très simples à préparer.

Les développements futurs sont nombreux et permettront sans doute, grâce à une compréhension plus précise de certains mécanismes réactionnels, d'accéder à des molécules encore plus diversifiées, précurseurs de produits naturels et d'intérêt biologique.

Les exemples de réactions en tandem et idéales en terme d'économie d'atome en version chirale permettant de contrôler plusieurs centres stéréogènes au cours du même processus restent encore peu nombreux [4, 22, 26] ; ils feront probablement l'objet des recherches futures dans le domaine des réactions de cycloisomérisation.

Références

- Eissen M.E., Metzger J.O., Schmidt E., Schneidewind U., 10 years after Rio - Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 414.
- Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M., Transition-metal-catalyzed addition of heteroatom-hydrogen bonds to alkynes, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 3079.
- a) Fürstner A., Davies P.W., Catalytic carbophilic activation: catalysis by platinum and gold π acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 3410 ; b) Hashmi A.S.H., Hutchings G.J., Gold catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 7896.
- Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, E.-I. Negishi (ed), John Wiley & Sons, **2002** ; Balme G., Monteiro N., Bouyssi D., p. 2245 ; Hosokawa T., Murahashi S.-I., p. 2169 ; Xu C., Negishi E.-I., p. 2289.
- Balme G., Bouyssi D., Monteiro N., Palladium-mediated cascade or multicomponent reactions: a new route to carbo- and heterocyclic compounds, *Pure & Appl. Chem.*, **2006**, *78*, p. 231.
- a) Qing F.-L., Gao W.-Z., Ying J., Synthesis of 3-trifluoroethylfurans by palladium-catalyzed cyclization-isomerization of (Z)-2-alkynyl-3-trifluoromethyl allylic alcohols, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, p. 2003 ; b) Asao N., Nogami T., Takahashi K., Yamamoto Y., Pd(II) acts simultaneously as a Lewis acid and as a transition-metal catalyst: synthesis of cyclic alkenyl ethers from acetylenic aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 764.
- a) McDonald F.E., Alkynol endo-cycloisomerizations and conceptually related transformations, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, p. 3103 ; b) Trost B.M., Rhee Y.H., A Rh(I)-catalyzed cycloisomerization of homo- and bis-homopropargylic alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 7482 ; c) Bruneau C., Dixneuf P.H., Selective transformations of alkynes with ruthenium catalysts, *Chem. Commun.*, **1997**, p. 507.
- Trost B.M., Rhee Y.H., Ruthenium-catalyzed cycloisomerization-oxidation of homopropargyl alcohols. A new access to γ -butyrolactones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 11680.
- Genin E., Antoniotti S., Michelet V., Genêt J.-P., An Ir^I-catalyzed exo-selective tandem cycloisomerization/hydroalkoxylation of bis-homopropargylic alcohols at room temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 4949.
- Antoniotti S., Genin E., Michelet V., Genêt J.-P., Highly efficient access to strained bicyclic ketals via gold-catalyzed cycloisomerization of bis-homopropargylic diols, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 9976.
- a) Belting V., Krause N., Gold-catalyzed tandem cycloisomerization-hydroalkoxylation of homopropargylic alcohols, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, p. 4489 ; b) Nolan S.P., Catalytic gold rush, *Nature*, **2007**, *445*, p. 496 ; c) Li Y., Zhou F., Forsyth C.J., Gold(I)-catalyzed bis-spiroketalization: synthesis of the trioxadispiroketal-containing A-D rings of azaspiracid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 279.
- a) Cavicchioli M., Bouyssi D., Goré J., Balme G., Palladium-mediated intramolecular cyclization of substituted pentynoic acids. A new route to γ -arylidenebutyrolactones, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 1429 ; b) Bouyssi D., Goré J., Balme G., Easy access to 5-(E)-alkynylidene tetrahydro-2 furanones by a palladium catalyzed process, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, p. 2811 ; c) Arcadi A., Burini A., Cacchi S., Delmastro M., Marinelli F., Pietroni B.R., Palladium-catalyzed reaction of vinyl triflates and vinyl/aryl halides with 4-alkynoic acids: regio- and stereoselective synthesis of (E)-delta.-vinyl/aryl.-gamma.-methylene.-gamma.-butyrolactones, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, p. 967.
- Genin E., Toullec P.Y., Antoniotti S., Brancour C., Genêt J.-P., Michelet V., Room temperature Au(I)-catalyzed exo-selective cycloisomerization of acetylenic acids - An entry to functionalized γ -lactones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 3112.
- a) Chatani N., Inoue H., Ikeda T., Murai S., Ru(II)- and Pt(II)-catalyzed cycloisomerization of ω -aryl-1-alkynes. Generation of carbocationic species from alkynes and transition metal halides and its interception by an aromatic ring, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, p. 4913 ; b) Inoue H., Chatani N., Murai S., Cycloisomerization of ω -aryl-1-alkynes: GaCl₃ as a highly electrophilic catalyst for alkyne activation, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, p. 1414 ; c) Mamame V., Hannen P., Fürstner A., Synthesis of phenanthrenes and polycyclic heteroarenes by transition-metal catalyzed cycloisomerization reactions, *Chem. Eur. J.*, **2004**, p. 4556.
- a) Hashmi A.S.K., Frost T.M., Bats J.W., Highly selective gold-catalyzed arene synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 11553 ; b) Hashmi A.S.K., Dings L., Bats J.W., Fisher P., Frey W., Gold catalysis: efficient synthesis and structural assignment of jungianol and epi-jungianol, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, p. 4339.
- a) Bouyssi D., Monteiro N., Balme G., Intramolecular carbocupration reaction of unactivated alkynes bearing a stabilized nucleophile: application to the synthesis of iridoid monoterpenes, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, p. 1297 ; b) Cruciani P., Stammler R., Aubert C., Malacria M., New cobalt-catalyzed cycloisomerization of ε -acetylenic β -keto esters. Application to a powerful cyclization reactions cascade, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, p. 2699 ; c) Kennedy-Smith J.J., Staben S.T., Toste F.D., Gold(I)-catalyzed conia-ene reaction of β -ketoesters with alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 4526 ; d) Corkey B.K., Toste F.D., Catalytic enantioselective conia-ene reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 17168.
- a) Trost B.M., On inventing reactions for atom economy, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, p. 695 ; b) Trost B.M., Toste F.D., Pinkerton A.B., Non-metathesis ruthenium-catalyzed C-C bond formation, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 2067 ; c) Aubert C., Buisine O., Malacria M., The behavior of 1,*n*-enynes in the presence of transition metals, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 813 ; d) Bruneau C., electrophilic activation and cycloisomerization of enynes: a new route to functional cyclopropanes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, p. 2328.
- a) Chatani N., Kataoka K., Murai S., Construction of novel polycyclic ring systems by transition-metal-catalyzed cycloisomerization of ene-enynes. Interception of a carbenoid intermediate in skeletal reorganization of enynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 9104 ; b) Mainetti E., Mouriès V., Fensterbank L., Malacria M., Marco-Contelles J., The Effect of a hydroxy protecting group on the PtCl₂-catalyzed cyclization of dienynes. A novel, efficient, and selective synthesis of carbocycles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2132 ; c) Gagosz F., Unusual Gold(I)-catalyzed isomerization of 3-hydroxylated 1,5-enynes: highly substrate-dependent reaction manifolds, *Org. Lett.*, **2006**, *7*, p. 4129.
- Galland J.-C., Savignac M., Genêt J.-P., Carbohydroxypalladation reactions in aqueous medium: an efficient route to 3-(1-hydroxyaryl)tetrahydrofurans, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 8695.
- a) Nevado C., Charruault L., Michelet V., Nieto-Oberhuber C., Muñoz M.P., Méndez M., Rager M.-N., Genêt J.-P., Echavarren A.M., On the mechanism of carbohydroxypalladation of enynes. Additional insights on the cyclization of enynes with electrophilic metal complexes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, p. 706 ; b) Charruault L., Michelet V., Genêt J.-P., Pd-catalyzed route to (\pm)-podophyllotoxin skeleton. Synthesis of the aryltetralin derivative, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, p. 4757.
- a) Charruault L., Michelet V., Taras R., Gladioli S., Genêt J.-P., Functionalized carbo- and heterocycles via Pt-catalyzed asymmetric alkoxylation of 1,6-enynes, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 850 ; b) Michelet V., Charruault L., Gladioli S., Genêt J.-P., Alkoxy- and hydroxycyclization of enynes catalyzed by Pd(II) and Pt(II) catalysts, *Pure and Appl. Chem.*, **2006**, *78*, p. 397.
- a) Nieto-Oberhuber C., Muñoz M.P., Lopez S., Jimenez-Nunez E., Nevado C., Herrero-Gomez E., Raducan M., Echavarren A.M., Gold(I)-catalyzed cyclizations of 1,6-enynes: alkoxylation and exo/endo skeletal rearrangements, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, p. 1677 et réf. citées ; b) Buzas A.K., Istrate F.M., Gagosz F., Gold(I)-catalyzed 5-endo hydroxy- and alkoxylation of 1,5-enynes: efficient access to functionalized cyclopentenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 1141 ; c) Nishizawa M., Yadav V.K., Skwarczynski M., Takao H., Imagawa H., Sugihara T., Mercuric triflate catalyzed hydroxylation carbocyclization of 1,6-enynes, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, p. 1609.
- Genin E., Leseurre L., Toullec P.Y., Genêt J.-P., Michelet V., Gold-catalyzed hydroxy- and alkoxylation of functionalized enynes, *Synlett*, **2007**, p. 1780.
- Toullec P.Y., Genin E., Leseurre L., Genêt J.-P., Michelet V., Room temperature Au(I)-catalyzed C-C bond formations via a tandem Friedel-Crafts' type addition/carbocyclization reaction process, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 7427.
- Fairlamb I.J.S., Asymmetric cycloisomerization of 1,6- and 1,7-enynes by transition-metal catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, p. 1048.



Véronique Michelet

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de synthèse sélective organique et produits naturels, ENSCP*.

* Laboratoire de synthèse sélective organique et produits naturels, UMR 7573, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

Courriel : veronique-michelet@enscp.fr