



SINTESIS DE HETEROCICLOS NITROGENADOS MEDIANTE CATALISIS HOMOGENEA DE ORO(I)

Ana Karen García-Dueñas ^a, Cesar Rogelio Solorio-Alvarado ^{b,*}, Luis Chacón García ^{a,*}

^a Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Morelia, Michoacán, 58030, México.

lchacon@umich.mx

^b División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, 36000, México. csolorio@ugto.mx

Resumen

En este escrito, se presenta una breve revisión bibliográfica referente a la importancia que presenta la catálisis homogénea con oro (I) para la obtención de heterociclos nitrogenado, mediante el uso de diferentes metodologías sintéticas, dando como resultado estructuras novedosas de relevancia biológica y sintética. La importancia que presenta la catálisis con oro(I) es debido a que es una de las áreas más activas dentro de la catálisis de los metales de transición, lo que la hace una poderosa herramienta sintética ya que puede activar enlaces π de manera selectiva hacia el ataque nucleofílico en condiciones suaves y en un solo paso de reacción

Palabras clave: Catálisis homogénea; cicloisomerización; oro (I); síntesis orgánica.

SYNTHESIS OF NITROGEN HETEROCYCLES THROUGH HOMOGENEOUS GOLD CATALYSIS (I).

Abstract

In this paper, a brief bibliographical review is presented regarding the importance of homogeneous catalysis with gold (I) to obtain nitrogenous heterocycles, through the use of different synthetic methodologies resulting in novel structures of biological and synthetic relevance. The importance of gold(I) catalysis is given that is one of the more active fields in transition metal catalysis, making it a powerful tool for π bond activation, selectively toward nucleophilic attack under mild conditions and in a single reaction step.

Keywords: Homogeneous catalysis; cycloisomerization; gold (I); organic synthesis.



1. Introducción

La catálisis homogénea con oro(I) ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años y ha llegado a ser reconocida como una poderosa herramienta de síntesis, la cual, presenta una vasta cantidad de aplicaciones en la química orgánica específicamente en el contexto de la preparación de compuestos carbocíclicos y heterocíclicos generalmente en condiciones de reacción suaves y con gran selectividad, así como en la eficacia de reacciones, compatibilidad con grupos funcionales, y además presentan una amplia aplicación en la química de productos naturales (Soren y Gagosz, 2014).

Por lo que, en la última década ha aumentado la necesidad de los químicos sintéticos en desarrollar protocolos de síntesis sustentable a partir de materias primas fáciles y accesibles, de ahí que el enfoque de la investigación se ha desplazado de los métodos orgánicos clásicos a los sistemas catalíticos basados en metales de transición, entre ellos se encuentra la catálisis homogénea del oro(I) (Shin, 2014), debido a la capacidad del oro(I) para activar enlaces π de manera selectiva hacia el ataque nucleofílico en condiciones suaves y en un solo paso, permitiendo así obtener moléculas biológicamente activas (Gorin y Toste, 2007; Hashmi y col., 2012; Niels y Verniest, 2017; Mato y col., 2021).

2. Generalidades del oro (I).

El oro (I) presenta una electronegatividad de 2.54 en la escala de Pauling siendo el elemento metálico más electronegativo casi idéntico al del átomo de carbono de 2.55 otorgándole la capacidad de formar enlaces covalentes oro-carbono hidrolíticamente estables. Asimismo, el oro (I) presenta efectos relativistas que proporcionan un fundamento teórico que permite entender la reactividad presente en los catalizadores de oro (I) (Pearson, 1963).

El oro (I) exhibe tres fenómenos resultantes de los efectos relativistas: el primero es que la masa de un electrón aumenta considerablemente provocando una disminución del radio, debido a que, el radio de Bohr de un electrón que orbita alrededor de un núcleo es inversamente proporcional a la masa del electrón. Esta contracción relativista del orbital 1s se observa en todos los orbitales s y p del oro (I), causando que los electrones se encuentren más cerca del núcleo y provocando un aumento en su energía de ionización. Otro efecto provocado por la contracción de los orbitales s y p es que el oro (I) presenta una fuerte acidez de Lewis la cual se encuentra correlacionada con su alta electronegatividad. Según la teoría de Pearson, el oro (I) es considerado como un ácido de Lewis blando; posee un radio grande, con una carga baja, fuertemente polarizable y se une



referentemente a átomos blandos (Pearson, 1968; Gorin y Toste, 2007).

La segunda consecuencia de los efectos relativistas es indirecta, los electrones de los orbitales d y f se encuentran más protegidos por los electrones contraídos de los orbitales s y p provocando una menor atracción nuclear y causando así una mayor expansión del orbital 5d dejando sus electrones más disponibles para la deslocalización (Soren y Gagosz, 2014).

Esto causa que el oro (I) pueda actuar como donador de electrones estabilizando los intermedios catiónicos formados en los ciclos catalíticos, y esto permite explicar su comportamiento oro-carbenoide (Figura 1) (Gorin y Toste, 2007).

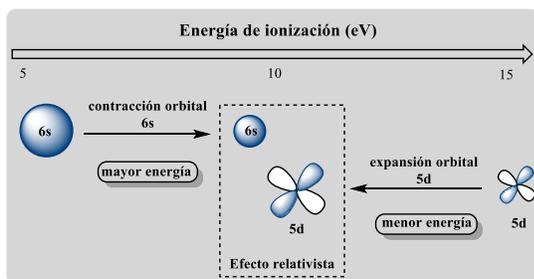


Figura 1. Efectos relativistas del oro (I).

Asimismo, tiene la capacidad de formar complejos y activar grupos funcionales instaurados como alquenos, alquinos y alenos debido a la contracción del orbital 6s que le confiere un carácter π ácido (Fukuda y Utimoto, 1991; Reyes y Sawamura 2021). Otra de las características más llamativas del oro (I) es su alta energía de ionización, así como su carácter carbenoide causado por la expansión del orbital 5d debido a que los electrones se deslocalizan en el orbital LUMO de menor energía del carbono, lo que

explicaría su carácter electrofílico (Soren y Gagosz, 2014).

3. Catálisis homogénea con oro (I).

En 1991 Fukuda y Utimoto demostraron por primera vez el potencial del oro como catalizador orgánico, donde describen el uso de catalizadores de oro (III) (NaAuCl_4) para la adición de agua y metanol a alquinos no activado, no obstante, observaron una gran desventaja de este catalizador dado que se reduce rápidamente a oro metálico (Fukuda y Utimoto, 1991). Fue hasta 1998 que Teles y col. reportaron una nueva clase de catalizadores catiónicos de oro (I) para la adición de alcoholes a alquinos en condiciones suaves que aumento la atención y el interés de los químicos sintéticos en la catálisis homogénea del oro (Teles y col., 1998).

La característica más importante de las sales de oro(I) para actuar como catalizadores orgánicos radica en su capacidad para activar enlaces múltiples carbono-carbono permitiendo así la formación de nuevos enlaces C-C, C-N, C-O, C-S, además ser excelentes catalizadores en la activación de enlaces C-H. De modo que, la catálisis homogénea del oro se ha posicionado como una de las herramientas más poderosas dentro de los catalizadores de metales de transición, permitiendo llevar a cabo una amplia gama de reacciones, como la adición nucleofílica (Kim y col., 2005; Zhang y Zhang, 2008; Shapiro y col., 2009; Siah y col., 2014), oxidación



(Wang y col., 2012; Wu y col., 2014; Ji y col., 2014), activación C-H (Yamaguchi y col., 2012; Delord y Glorius, 2013; Hashmi, 2014), reacciones de Friedel-Crafts (Hashmi y col. 2000; Nguyen y col., 2006), así como ser buenos catalizadores en varios tipos de transposiciones (Obradors y Echavarren, 2014; Motika y col., 2015).

Además, el oro (I) presentar la propiedad de actuar tanto como receptor y donador de electrones en una reacción catalítica (Pearson, 1963), Es importante mencionar que la mayoría de los catalizadores metálicos llevan a cabo una función, pero no ambas.

Es importante mencionar que los complejos situados dentro de esta categoría son susceptibles a sufrir ataques nucleofílicos sobre un enlace múltiple C-C (Hashmi, 2007). En la Figura 2 se muestra el mecanismo general de la adición nucleofílica sobre un enlace múltiple activado por oro(I), que comienza por la coordinación con el alquino para generar el complejo activado alquino-oro, seguido del ataque estereoselectivo trans del nucleófilo para generar el intermedio oro-vinil protonado, que seguido de la pérdida del protón genera el intermedio C, por último se lleva a cabo un proceso de protodeauración para generar el producto de adición y la regeneración del catalizador (Kennedy-Smith y col., 2004); Wang y col., 2012).

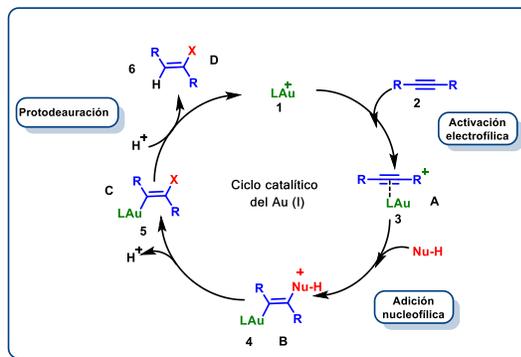


Figura 2. Mecanismo de adición nucleofílica a alquinos activados por oro(I).

Del mismo modo, es importante conocer la forma de adición del nucleófilo al alquino activado, de manera que las adiciones intermoleculares prefieren la adición en el átomo de carbono más sustituido tipo Markovnikov para formar el alqueno más sustituido, por otro lado, las adiciones intramoleculares prefieren las adiciones anti-Markovnikov donde la adición se lleva a cabo en el carbono menos sustituido (Figura 3) (Pearson, 1963; Staben y col., 2006).

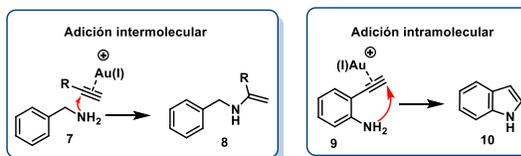


Figura 3. Adición nucleofílica inter/intramolecularmente a alquinos activados con oro (I).

4. Síntesis de heterociclos nitrogenados mediante catálisis con oro (I).

Las transformaciones sintéticas catalizadas con oro (I) dan acceso a una gran variedad de estructuras compuestas no solo de átomos de carbono sino también de heteroátomos. En los últimos años las reacciones de hidroaminación



catalizadas con oro han tomado un gran impacto operacional para la síntesis de heterociclos nitrogenados (Widenhoefer y Han, 2006; Bender y Widenhoefer, 2006; Mackenroth y col., 2023), a este tipo de reacciones se les conocen como aquellas reacciones donde se forma un nuevo enlace C-N mediante la adición de una amina a un enlace carbono-carbono insaturado a través de una vía átomo-eficiente (De Haro y Nevado, 2011). Es importante mencionar que las reacciones hidroaminación suelen llevarse a cabo más fácilmente en sustratos de alquino que en alquenos debido a la menor reactividad y densidad electrónica de los alquenos.

Uno de los reportes más recientes sobre la síntesis de heterociclos nitrogenados fue desarrollado por el grupo de trabajo de Hashmi en el 2023, donde reportan la síntesis de 5*H*-pirrolo[2,3-*b*]pirazina altamente funcionalizada a partir de diarilsulfonilimidias sustituidas en condiciones suaves de reacción, mediante una transposición [3,3]-sigmatrópica catalizado con oro (I) (Mackenroth y col., 2023)”.

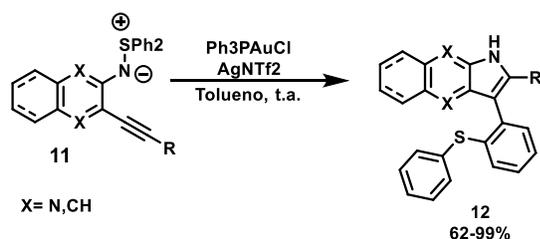


Figura 4. Transposición sigmatrópica catalizada con oro (I).

En el 2022 Sarkar y colaboradores reportaron la síntesis de diferentes heterociclos nitrogenados mediante catálisis con oro (I), entre ellos se encuentra la síntesis para el pirrol 14 a partir del alcohol propargílico 5-aminopent-2-in-1-ol *N*-boc 13. Observaron que el complejo de oro catiónico generado de forma *in-situ* era la especie catalíticamente reactiva en la reacción. Asimismo, lograron determinar el alcance de la reacción variando el grupo protector del grupo amino, donde concluyeron que la velocidad y los rendimientos obtenidos dependen directamente del carácter electroattractor del grupo protector, ya que cuando realizaron los experimentos con un grupo electrodonador como el metilo el material de partida se descomponía (Figura 5) (Nabakumar y col., 2022).

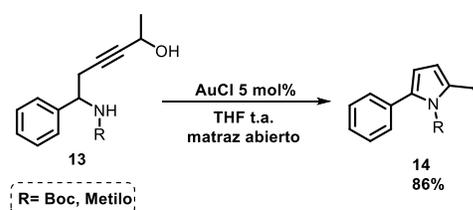


Figura 5. Síntesis de pirroles a partir de propargil alcoholes catalizada con oro (I).

Por otro lado, Sarkar y Colaboradores lograron observar que, al momento de llevar la reacción en las mismas condiciones anteriormente descritas, pero cambiando el material de partida al 5-aminopent-2-in-1-ol 15 no se obtiene el pirrol deseado, sino más bien se obtiene el 5,6-dihidropiridin-3(4*H*)-ona 16 en



buenos rendimientos (Figura 6) (Nabakumar y col., 2022).

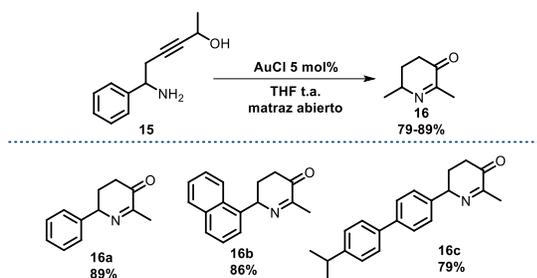
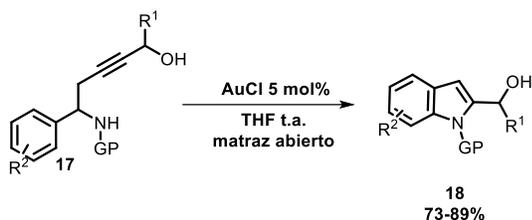


Figura 6. Síntesis de dihidropiridiona catalizada con oro(I).

Asimismo, Sarkar y colaboradores reportaron la síntesis de indoles **18** mediante la activación del alcohol propargílico **17**, catalizada con oro (I) en buenos rendimientos de reacción (Figura 7) (Nabakumar y col., 2022).



$R^1 = \text{H, Cl, Me, Etilo, Propilo}$
 $R^2 = \text{alquilos, ciclopropilos, Ph.}$
 $\text{GP} = \text{Boc, CBz}$

Figura 7. Activación de alcoholes propargílicos para la síntesis de indoles catalizada con oro (I).

En el 2018 Ohno, Suzuki y Uchiyama sintetizaron el carbazol **20** a partir del alquino **19**, mediante una secuencia de reacciones cicloisomerización 5-endo-dig/ 6-endo-dig en cascada promovida por oro(I) BrettPhosAu(MeCN)SbF₆ (5 mol %). La reacción procedió a través de un ataque nucleofílico intramolecular del azida al

alquino para formar una especie carbenoide de oro, seguido de un ataque nucleofílico del areno al carbenoide y la subsecuente ciclación 6-endo-dig del areno al otro alquino y así obtener el carbazol **18** en con un rendimiento del 86% (Figura 8) (Kawada y col., 2018).

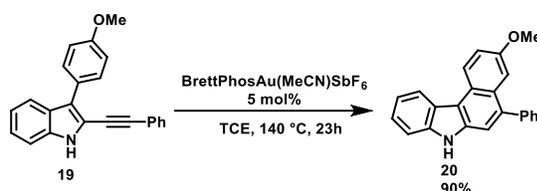
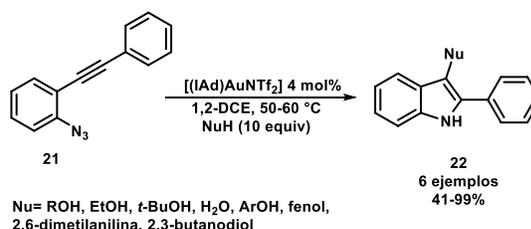


Figura 8 Síntesis de carbazoles **18** catalizada con oro (I).

Gagosz y Wetzel (2011), reportaron la síntesis catalizada por oro(I) de indolin-3-onas **22** a partir de 2-alquínil arilazidas **21** con buenos rendimientos. La reacción procede por la formación de un intermedio carbenoide de oro seguido de una reacción nucleofílica para obtener el indol **22** (Figura 9).



Nu = ROH, EtOH, *t*-BuOH, H₂O, ArOH, fenol, 2,6-dimetilanilina, 2,3-butanodiol

Figura 9. Síntesis de indoles **22** reportado por Gagosz y Wetzel catalizado con oro(I).

Asensio y colaboradores en el 2009 reportaron una estrategia sintética para la síntesis de dihidroquinazolinona **24** e indoles **25** mediante una reacción de hidroaminación intramolecular catalizada con oro(I), donde



estudiaron la regioselectividad de la reacción utilizando diferentes catalizadores de oro(I), donde el uso del [AuCl(IPr)] al 5% con AgSbF₆ al 7.5% obtuvieron rendimientos del 40-96% en proporción 5/1 respectivamente de los compuestos **24** a-n y **25** (Figura 10) (Gimeno y col., 2010).

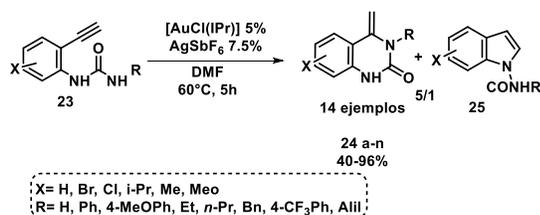


Figura 10. Síntesis de las dihidroquinazolinonas **24** e indoles **25** reportada por Asensio y colaboradores.

Gevorgyan y Serengin en el 2006, reportaron la cicloisomerización en cascada de alquínipiridinas en indolizinas catalizada con sales de oro(I). La reacción procede a través de la isomerización del propargil-alenilo **26** en presencia de base, seguida de la ciclación para obtener la indolizina **27**, con rendimiento de 95% (Figura 11) (Seregin y Gevorgyan, 2006).

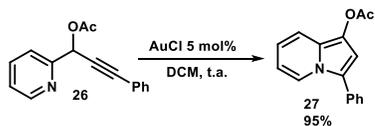
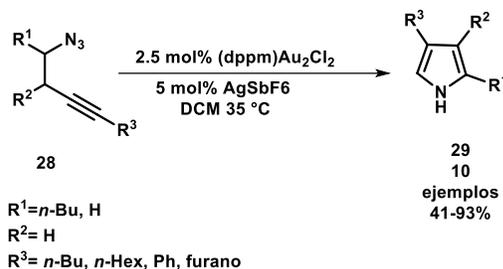


Figura 11. Síntesis de indolizina **27** catalizada con AuCl.

En el 2005 Toste y colaboradores reportaron la síntesis de pirroles sustituidos **29** mediante una reacción de Schmidt catalizada con oro(I), el cual permite la sustitución regioespecífica en cada posición del anillo del pirrol. Los autores proponen un mecanismo en el que el azida **28**

actúa como nucleófilo hacia el alquino activado con oro(I) con la posterior salida de nitrógeno. La dualidad que presenta el oro(I) sirve tanto para activar al alquino hacia la adición nucleofílica, así como donador de densidad electrónica (Figura 12) (Gorin y col., 2005).



Esquema 12. Síntesis de Pirroles **29** vía reacción de Schmidt catalizada con oro(I).

5. Conclusiones

La catálisis homogénea del oro (I) se ha desarrollado de manera exponencial en la última década, por lo que hoy es considerada como una herramienta de síntesis de gran novedad para la obtención de estructuras privilegiadas como son los heterociclos nitrogenados, los cuales presentan una alta complejidad estructural que son de gran importancia en el área biológica, en ciencias de los materiales y en síntesis orgánica. Por lo que, en este documento se presentaron diferentes metodologías sintéticas para la obtención de heterociclos nitrogenados mediante catálisis de oro (I) que pueden ser utilizadas para la obtención de moléculas biológicamente activas como antibacteriales, antifúngicos, anticancerígenos, etc.



6. Agradecimientos

Agradecemos a CONACyT (FORDECYT-PRONACES/610286/2020) por apoyo financiero y becas a A.K.G.D. Agradecemos a la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo y a la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, así como a la Universidad Autónoma de Zacatecas.

Referencias bibliográficas.

- Bender, C.F., y Widenhoefer, R.A. (2006). Room Temperature Hydroamination of *N*-Alkenyl Ureas Catalyzed by a Gold(I) *N*-Heterocyclic Carbene Complex, *Org. Lett.*, 8, 5303.
- De Haro, T., y Nevado, C. (2011). Flexible Gold-Catalyzed Regioselective Oxidative Difunctionalization of Unactivated Alkenes, *Angew. Chem. Int.*, 50, 906–910.
- Fukuda, Y., y Utimoto, K. (1991). Synthesis of substituted furans by palladium-catalyzed cyclization of acetylenic ketones *J. Org. Chem.*, 56, 3729-3733.
- Gimeno, A., Medio-Simon, M., Ramírez-de Arellano, C., Asensio, G., y Cuenca, A.B. (2010). NHC-Stabilized Gold(I) Complexes: Suitable Catalysts for 6-exo-dig Heterocyclization of 1-(*o*-Ethynylaryl)ureas. *Org. Lett.*, 12, 1900-1903.
- Gorin, D.J., David, N.R., y Toste, F.D. (2005). Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Acetylenic Schmidt Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11260-11261.
- Gorin, D.J., y Toste, F.D. (2007). Relativistic effects in homogeneous gold catalysis, *Nature*, 446, 395–403.
- Hashmi, A.S.K. (2007). Gold-Catalyzed Organic Reactions, *Chem. Rev.*, 107, 3180-3211.
- Hashmi, A.S.K. (2014). Dual Gold Catalysis, *Acc. Chem. Res.*, 47, 864-876.
- Hashmi, A.S.K., Lothsch, C., Depp, R., Ackermann, M., Becker, J.D.B., Rudolph, M., Scholz, C., y Rominger, F. (2012). On Homogeneous Gold/Palladium Catalytic Systems, *Adv. Synth. Catal*, 354, 133 – 147.
- Hashmi, A.S.K., Schwarz, L., Choi, J.H., y Frost. (2000). A New Gold-Catalyzed C–C Bond Formation. *M. Angew Chem.*, 39, 2285-2288.
- Ji, K., D'Souza, B., Nelson, J., y Zhang, L. (2014). Gold-catalyzed oxidation of propargylic ethers with internal C≡C triple bonds: Impressive regioselectivity enabled by inductive effect, *J. Organomet. Chem*, 770, 142-145.
- Kawada, Y., Ohmura, S., Kobayashi, M., Nojo, W., Kondo, M., Matsuda, Y., Matsuoka, J., Inuki, S., Wang, C., Saito, T., Uchiyama, M., Suzuki, T., y Ohno, H. (2018). Direct synthesis of aryl-annulated [c]carbazoles by gold(I)-



catalysed cascade reaction of azide-diyne and arenes, *Chem. Sci.*, 9, 8416–8425.

Kennedy-Smith, J.J., Staben, S.T., y Toste, F.D. (2004). Gold(I)-Catalyzed Conia-Ene Reaction of β -Ketoesters with Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 4526-4527.

Kim, N., Kim, Y., Park, W., Sung, D., Gupta, A.K., y Oh, C.H. (2005). Gold-Catalyzed Cycloisomerization of *o*-Alkynylbenzaldehydes with a Pendant Unsaturated Bond: [3 + 2] Cycloaddition of Gold-Bound 1,3-Dipolar Species with Dipolarophiles, *Org. Lett.*, 7, 5289.

Lalonde, R.L., Sherry, B.D., Kang, E.J., y Toste, F.D. (2007). Gold(I)-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Hydroamination of Allenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2452.

Mackenroth, A.V., Antoni, P.W., Rominger, F., Rudolph, M., y Hashmi, A.S.K. (2023). Gold-Catalyzed [3,3]-Sigmatropic Rearrangement of *ortho*-Alkynyl-*S,S*-diarylsulfilimines *Org. Lett.*, 25, 2907-2912.

Mato, M., Franchino, A., García, M.C., y Echavarren, M.A. (2021). Gold-Catalyzed Synthesis of Small Rings *Chem. Rev.*, 121, 8613–8684.

Motika, E., Wang, Q., Ye, X., y Shi, X. (2015). Ambient Synthesis of Dienals via Triazole–Gold and Amine Catalysis Relay *Org. Lett.*, 17, 290-293.

Nabakumar, B., Bhabani, S.L., Sangita, B., Shantanu, S., y Debayan, S. (2022). Gold(I)-Catalyzed Synthesis of Heterocycles via Allene Oxide from Propargylic Alcohols, *J. Org. Chem.*, 87, 9729-9754

Niels, M., y Verniest, G. (2017). Gold(I)-catalyzed synthesis of dihydrodibenzoquinolizinium salts, *Adv. Synth. Catal.*, 359, 1996-2000.

Nguyen, R.V., Yao, X.Q., y Li, C. (2006). Highly Efficient Gold-Catalyzed Atom-Economical Annulation of Phenols with Dienes, *J. Org. Lett.*, 8, 2397-2399.

Obradors, C., y Echavarren, A. (2014). Gold-Catalyzed Rearrangements and Beyond, *M. Acc. Chem. Res.*, 47, 902-912.

Pearson, R.G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.

Pearson, R.G. (1968). Hard and Soft Acids and Bases, *J. Chem. Educ.* 45, 581-586.

Reyes, R.L., Iwai, T., y Sawamura, M. (2021)-Construction of Medium-Sized Rings by Gold Catalysis, *M. Chem. Rev.*, 121, 8926-8947.

Seregin, I.V., y Gevorgyan, V. (2006). Gold-Catalyzed 1,2-Migration of Silicon, Tin, and Germanium en Route to C-2 Substituted Fused Pyrrole-Containing Heterocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12050-12051.

Shapiro, N.D., Shi, Y., y Toste, F.D. (2009). Gold-Catalyzed [3+3]-Annulation of Azomethine Imines with Propargyl Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 11654-11655.



- Shin, S. (2014). The effect of acceptor-substituted alkynes in gold-catalyzed intermolecular reactions, *Pure Appl. Chem.*, 86, 373–379.
- Siah, H.S., Kaur, M., Iqbal, N., y Fiksdahl, A. (2014). Gold(I)-Catalysed Tandem Cyclisation of Propargyl Acetals and Vinyl Esters, *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 1727-1740.
- Soren, K., y Gagosz, F. (2014). From gold in nature to gold catalysts. En E.D. Toste y V. Michelet (Eds.). *Gold Catalysis: An Homogeneous Approach* (pp. 1-49). Imperial College Press.
- Staben, S., Kennedy-Smith, J., Huang, D., Corkey, B., Lalonde, R., y Toste, F.D. (2006). Gold(I)-Catalyzed Cyclizations of Silyl Enol Ethers: Application to the Synthesis of (+)-Lycopladiene A, *Angew. Chem. Int.*, 45, 5991-5994.
- Teles, J.H., Brode, S., y Chabanas, M. (1998). Cationic Gold(I) Complexes: Highly Efficient Catalysts for the Addition of Alcohols to Alkynes, *Angew. Chem. Int.*, 37, 1415-1418.
- Wang, W., Hammond, G.B., y Xu, B. (2012). Ligand effects and ligand design in homogeneous gold(I) catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 5697–5705.
- Wang, Y., Ji, K., Lan, S., y Zhang, L. (2012). Rapid Access to Chroman-3-ones through Gold-Catalyzed Oxidation of Propargyl Aryl Ethers, *Angew. Chem. Int.*, 51, 1915-1918.
- Wencel-Delord, J., y Glorius, F. (2013). C–H bond activation enables the rapid construction and late-stage diversification of functional molecules, *Nat. Chem.*, 5, 369-375.
- Widenhoefer, R.A., y Han, X. (2006). Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Enantioselective Hydroarylation of Allenes with Indoles, *Eur. J. Org. Chem.*, 4555.
- Wu, G., Zheng, R., Nelson, J., y Zhang, L. (2014). One-Step Synthesis of Methanesulfonyloxymethyl Ketones via Gold-Catalyzed Oxidation of Terminal Alkynes: A Combination of Ligand and Counter Anion Enables High Efficiency and a One-Pot Synthesis of 2,4-Disubstituted Thiazoles, *Adv. Synth. Catal.*, 356, 1229-1234.
- Yamaguchi, J., Yamaguchi, A.D., y Itami, K. (2012). C-H Bond Functionalization: Emerging Synthetic Tools for Natural Products and Pharmaceuticals. *Angew. Chem.*, 51, 8960-9009.
- Zhang, G., y Zhang, L. (2008). Au-Containing All-Carbon 1,3-Dipoles: Generation and [3+2] Cycloaddition Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12598-12599.