

Synthèse catalysée par le cuivre de diarylamines à l'aide de p-toluènesulfonamides et de dérivés de benzhydrol dans des conditions d'emprunt d'hydrogène homogènes

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 1, p. 47-55

Akram Ashouri ; Saadi Samadi ; Masoud Ahmadian ; Behzad Nasiri

Résumé

Les diarylamines ont été synthétisées en utilisant des p-toluènesulfonamides avec des dérivés de benzhydrol en présence d'un complexe cuivre / bisphosphine par le mécanisme d'emprunt d'hydrogène (BH), dans des conditions de réaction propres et douces. L'utilisation de sels de cuivre facilement disponibles et rentables, des temps de réaction courts, un rendement et des vitesses de réaction élevés sont mis en évidence.

1. Introduction

Les amines jouent un rôle important dans les activités biologiques [1 , 2], pharmacologiques [3] et agricoles [4]. Ainsi, la synthèse d'amines substituées (motif structurel actif de plusieurs médicaments tels que la cétirizine [5], la sertraline [6], la rasagiline [7] et la rivastigmine [8]) suscite une attention croissante.

Schéma 1. Différents protocoles de conversion d'alcools en amines.

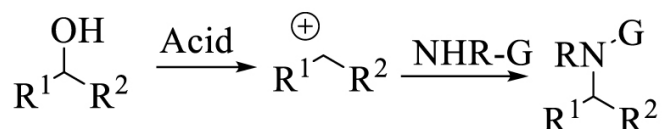
a) Conversion of alcohols to amines *via* addition reaction



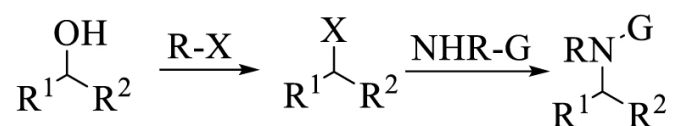
b) Conversion of alcohols to amines *via* hydrogenation of imines



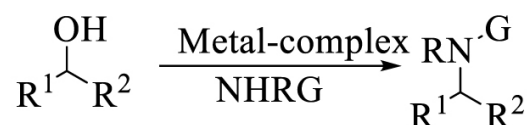
c) Conversion of alcohols to amines *via* carbocation formation



d) Conversion of alcohols to amines *via* nucleophilic substitution



e) Conversion of alcohols to amines *via* BH reaction

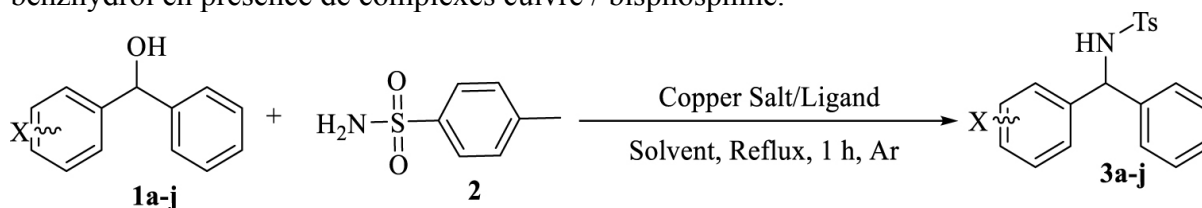


Les alcools sont généralement des substrats peu coûteux et des sources disponibles pour préparer des amines. Ils sont généralement convertis en aldéhydes [9], cétones [10], imines [11] ou autres composés apparentés avant de réagir avec les nucléophiles. Parallèlement à toutes les avancées dans l'addition de catalyseurs au rhodium des réactifs organométalliques aux imines produisant de la diarylamine [12], de nombreuses méthodes ont été rapportées dans la littérature, basées sur l'hydrogénation des imines et des énamines [13 , 14], l'amination des cétones et l'amination des halogénures d'alkyle [15] (Schéma 1). Parmi eux, les réactions d'hydrogénation sont beaucoup plus importantes dans la recherche ou l'industrie, et l'utilisation de l'hydrogène gazeux ou la réduction de l'hydrogénation par transfert avec des catalyseurs de Brønsted [16] ou de Lewis [17 , 18 , 19] et des complexes de métaux de transition d'Ir, Pd, Rh est bien établi [20 , 21 , 22]. Malgré de nombreux rapports sur ces réactions, ces voies en plusieurs étapes souffrent souvent de l'instabilité des intermédiaires, de la faible économie d'atomes et de la production de sous-produits. En outre, les inconvénients des catalyseurs à base d'Ir, de Pd et de Rh tels que la toxicité, le coût élevé et les problèmes de lixiviation des métaux [23] ont limité leur large utilisation pour ces réactions. Utiliser des protocoles qui offrent des avantages par rapport à ces limitations à l'échelle industrielle va être un défi.

Ces dernières années, un protocole vert, économique et respectueux de l'environnement a été conçu pour produire des amines substituées par une réaction d'emprunt d'hydrogène (méthodologie BH) [24] sans avoir besoin de sources d'hydrogène supplémentaires. Le point principal de cette réaction peut être le stockage temporaire de l'hydrogène, qui est libéré du substrat nucléophile vers le catalyseur métallique électrophile pendant le processus d'oxydation douce. Après la conversion de l'intermédiaire oxydé en intermédiaire à double liaison C = X, le catalyseur à hydruure métallique a renvoyé l'hydrogène à la double liaison C = X qui est plus électrophile que le substrat initial. Par conséquent, le développement d'une méthodologie efficace de BH catalytique a attiré plus d'attention ces dernières années. En outre, en raison de la stabilité du métal-hydrid formé avec les catalyseurs de métaux de transition des deuxième et troisième rangées, qui empêche le retour de l'hydrogène activé [25], ces métaux ne sont pas adaptés à la méthodologie BH. Par conséquent, le développement de l'utilisation de métaux actifs dans ces réactions a été beaucoup mis en évidence. En 2013,

Singh et ses collègues ont signalé la conversion d'alcools benzyliques primaires en N-alkylamines en utilisant la phtalocyanine Fe (II) comme catalyseur [26]. En 2014, Feringa et Barta ont rapporté du fer carbonyle (cyclopentadiénone) comme pré-catalyseur pour le couplage direct d'alcools et d'amines par le biais de la méthodologie BH [27]. En 2014, Zhao et ses collègues ont rapporté une méthode catalytique pour l'amination d'alcools en présence d'un complexe d'iridium et d'acide phosphorique. En 2018, Sunoj et ses collègues ont signalé l'amination d'alcools en présence de complexe iridium-diamine et d'acide phosphorique [28]. En 2019, Barta et ses collègues ont signalé une amination directe d'alcools benzyliques à l'aide de NH₃ en présence de catalyseur Ni (OTf)₂/dcp [29]. En 2019, Hofmann et Hultsch ont également rapporté la N-alkylation d'anilines avec des alcools benzyliques en utilisant le complexe de Knölker ligaturé au nitrile [30].

Schéma 2. Préparation de diarylamines à l'aide de p-toluènesulfonamides et de dérivés de benzhydrol en présence de complexes cuivre / bisphosphine.



Dans ce contexte, pour la préparation de diarylamines dans une méthodologie BH propre, adaptée et attrayante, nous rapportons une réaction en une étape au sein de dérivés de benzhydrol et de p-toluènesulfonamide en présence de complexes cuivre-bisphosphine. Cette méthodologie bénéficie de l'utilisation de sels de cuivre facilement disponibles et à faible coût, ne nécessite aucun acide, base ou réactif d'activation supplémentaire pour activer l'alcool, aucune source d'hydrogène et entraîne la formation de H₂O comme seul sous-produit après 1 h (Schéma 2).

2. Expériences

2.1. Matériaux

Tous les produits chimiques ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich ou Merck Chemicals. De l'éther diéthylique, du tétrahydrofurane et du 1,4-dioxane ont été distillés sous azote à partir de benzophénone / sodium avant utilisation. Les sels de cuivre ont été séchés pendant une nuit à 120 °C. Les dérivés de benzhydrol ont été préparés selon les procédures précédemment rapportées [31]. Les spectres RMN 1 H et RMN 13 C ont été enregistrés sur BrukerAvIII HD-500 MHz en utilisant le TMS comme standard interne.

2.2. Procédure générale

Le processus d'emprunt d'hydrogène est réalisé dans un tube de Schlenk scellé sous atmosphère d'argon. Le dérivé de benzhydrol (0,1 mmol), le p-toluènesulfonamide (0,1 mmol), Cu (OTf)₂ (5 mol%) et le dppe (5 mol%) ont été dissous dans du 1,4-dioxane séché (0,5 ml). Le mélange a été agité pendant 1 h au reflux. Après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel a été passé à travers une courte colonne de silice (éluant acétate d'éthyle), puis le solvant a été éliminé sous pression réduite. Le résidu obtenu a été purifié par Chromatographie sur colonne (EtOAc – PE, 1:10) pour donner les amines diarylées:

N - [(phényl) phénylméthyl] -4- méthylbenzènesulfonamide (3a)

Solide blanc; rendement: 346 mg (98%); PF 148–151 °C [32]; RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,59 (d, J = 8,0 Hz, 2 H), 7,20–7,25 (m, 6 H), 7,10–7,17 (m, 6 H), 5,57 (d, J = 7,2 Hz, 1 H), 5,34 (d, J = 7,1 Hz, 1 H), 2,38 (s, 3 H); 13 C RMN (100 MHz, CDCl₃): 142,1, 139,5, 128,3, 127,5 (4 C), 127,3, 126,5 (2 C), 126,2 (4 C), 126,1 (2 C), 60,3, 20,4.

N - ((4-chlorophényl) (phényl) méthyl) -4-méthylbenzènesulfonamide (3b)

Solide blanc; rendement: 367 mg (95%) pf 115-116 °C [33]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,56 (d, J = 8,1 Hz, 2 H), 7,23–7,245 (m, 3 H), 7,16–7,23 (m, 4 H), 7,04–7,11 (m, 4 H), 5,54 (d, J = 6,9 Hz, 1 H), 5,10

(d, J = 6,9 Hz, 1 H), 2,42 (s, 3 H). 13 C RMN (100 MHz, CDCl₃) 141,2, 139,8, 139,6, 137,2, 133,1, 128,4, 127,6 (2 C), 127,6, 126,8, 126,1 (2 C), 59,6, 20,3.

N - ((3-chlorophényl) (phényl) méthyl) -4-méthylbenzènesulfonamide (3c)

Solide blanc; rendement: 348 mg (90%); PF 126 à 128 ° C [34].

N - ((2-chlorophényl) (phényl) méthyl) -4-méthylbenzènesulfonamide (3d)

Solide blanc; rendement: 367 mg (95%) pf 171-172 ° C [33]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,62 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,32 - 7,37 (m, 1H), 7,20 - 7,25 (m, 4H), 7,13 - 7,18 (m, 4H) , 7,07 (dd, J = 7,0, 2,2 Hz, 2 H), 5,92 (d, J = 7,2 Hz, 1 H), 5,31 (d, J = 7,2 Hz, 1 H), 2,38 (s, 3 H).

N - ((4-bromophényl) (phényl) méthyl) -4-méthylbenzènesulfonamide (3e)

Solide blanc; rendement: 389 mg (90%); PF 117 à 119 ° C [35]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,54 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,32 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7,20 - 7,23 (m, 3H), 7,14 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,05 (dd, J = 6,5, 2,9 Hz, 2H), 7,00 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 5,52 (d, J = 7,1 Hz, 1H), 5,21 (d, J = 7,1 Hz, 1 H), 2,39 (s, 3 H).

N - ((4-fluorophényl) (phényl) méthyl) -4-méthylbenzènesulfonamide (3f)

Solide blanc; rendement: 353 mg (95%); PF 123-124 ° C [36]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,55 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,17 - 7,21 (m, 3H), 7,02 - 7,07 (m, 4H), 6,92 - 6,96 (m, 4H) , 5,54 (d, J = 7,1 Hz, 1 H), 5,16 (d, J = 7,0 Hz, 1 H), 2,39 (s, 3 H).

N - ((4-méthoxyphényl) (phényl) méthyl) -4-méthylbenzènesulfonamide (3g)

Solide blanc; rendement: 326 mg (85%); PF 126 à 128 ° C [37].

4-méthyl-N - ((4-nitrophényl) (phényl) méthyl) benzènesulfonamide (3h)

Solide jaune clair; rendement: 367 mg (92%); pf 125 à 126 ° C [38]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,58 (d, J = 8,1 Hz, 2H-Ar), 7,22-7,26 (m, 3H, Ar-H), 7,22-7,16 (m, 4H), 7,10-7,04 (m, 4H) 5,55 (d, J = 6,9 Hz, 1 H, NCH), 5,01 (d, J = 6,9 Hz, 1 H, HN), 2,42 (s, 3 H).

4-méthyl-N- (phényl (p-tolyl) méthyl) benzènesulfonamide (3i)

Solide blanc; rendement: 312 mg (85%); PF 128 à 130 ° C [33]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 7,54 - 7,59 (m, 2H), 7,17 - 7,23 (m, 3H), 7,14 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,08 - 7,12 (m, 2H) , 6,99 (d, J = 8,1, 8,1 Hz, 4H), 5,52 (d, J = 7,0 Hz, 1H), 5,06 (d, J = 6,9 Hz, 1H), 2,38 (s, 3H), 2,28 (s, 3H).

4-méthyl-N- (phényl (4- (trifluorométhyl) phényl) méthyl) benzènesulfonamide (3j)

Solide blanc; rendement: 379 mg (90%); PF 122-124 ° C [39]. RMN 1 H (500 MHz, CDCl₃): δ 2,35 (s, 3H), 5,34 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 5,59 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 7,01 - 7,05 (m, 2H)), 7,10 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,23 (s, 1H), 7,19 - 7,23 (m, 3H), 7,25 (s, 1H), 7,42 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,51 (d, J = 8,3 Hz, 2H).

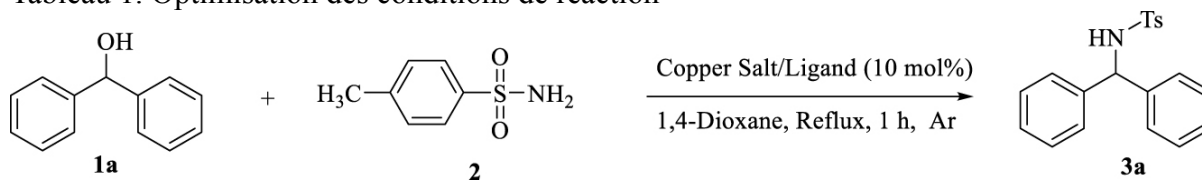
3. Résultats et discussion

Initialement, la réaction modèle a été réalisée en utilisant du benzhydrol (1a) (0,1 mmol), du p- toluène sulfonamide (2) (0,1 mmol) au reflux du 1,4-dioxane sous atmosphère d'argon avec formation de traces du produit souhaité (3a). après 10 h. Lorsque la réaction a été effectuée en présence de Cu (OTf)₂, la vitesse de réaction a augmenté et des rendements de 30% ont été obtenus après 10 h.

Dans l'essai suivant, la réaction a été effectuée en présence de Cu (OTf)₂(5 mol%), dppe (5 mol%) qui a permis à la vitesse et au rendement de la réaction de s'améliorer significativement (98%) après 1 h. Nous avons optimisé les conditions, criblé de nombreux ligands et sels de cuivre, solvants, le rapport des substrats, la quantité de sels de cuivre et de ligands et également en utilisant une base pour diminuer significativement le temps de réaction. Comme le montrent les résultats (tableau 1), les réactions réalisées en utilisant dpmm, dpmm et dpmm ne montrent pas de conversion significative, alors qu'en présence de PPh₃, le produit souhaité a été obtenu avec un rendement de 80%. En utilisant (rac) -binap et (rac) -segphos, les produits ont été préparés avec des rendements de 85 et 90% respectivement (tableau 1, entrées 2-7). De manière surprenante, d'autres sels de cuivre n'ont pas pu favoriser la réaction (entrées 8-13). La réaction ne s'est pas non plus

déroulée en présence de bases, même de bases non coordinantes (tableau 1 , entrée 14). Dans des conditions basiques, le catalyseur hydrure de métal / H (OTf) formé devient inactif et la réaction ne se déroule pas.

Tableau 1. Optimisation des conditions de réaction



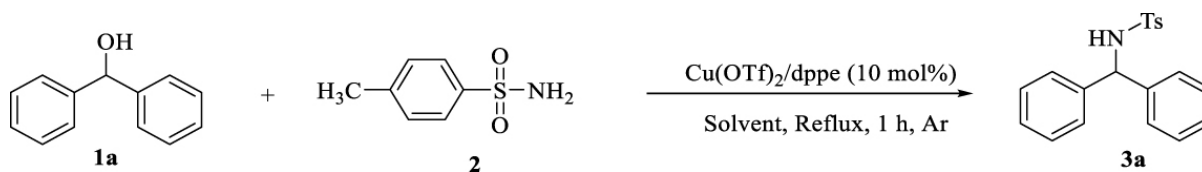
Entry ^a	Copper Salt	Ligand	Yield (%) ^b
1	Cu(OTf) ₂	dppe	98
2	Cu(OTf) ₂	dppm	trace
3	Cu(OTf) ₂	dppp	trace
4	Cu(OTf) ₂	dppb	trace
5	Cu(OTf) ₂	PPh ₃	80
6	Cu(OTf) ₂	(rac)-binap	85
7	Cu(OTf) ₂	(rac)-segphos	90
8 ^c	Cu(OAc) ₂	dppe	-
9	CuCl ₂	dppe	-
10	CuCl	dppe	-
11	CuI	dppe	-
12	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	dppe	-
13	Cu ₂ O	dppe	-
14 ^d	Cu(OTf) ₂	dppe	-

^aReaction conditions: benzhydrol (0.1 mmol), *p*-toluenesulfonamide (0.1 mmol), Dioxane (0.5 mL). ^bIsolated yields. ^cEntries 8–13 after 24 h, ^dKOH or K₂CO₃ were used.

Ensuite, nous avons étudié l'effet du solvant. En général, la réaction BH dans les solvants organiques courants progresse avec une faible conversion vers le produit souhaité. Cela peut être dû à une réduction insuffisante de l'imine. Le degré de stabilité de l'intermédiaire métal-hydrure est crucial, qui est directement affecté par le solvant. Si l'intermédiaire métal-hydrure est trop stable, il ne peut pas retourner facilement l'hydrure. S'il n'est pas suffisamment stable, il ne peut pas entrer dans le cycle catalytique. Par conséquent, il apparaît qu'un solvant faiblement coordonné peut stabiliser l'intermédiaire d'hydrure métallique pour améliorer l'étape de réduction d'imine. Comme indiqué dans le tableau 2, aucun produit souhaité n'a été observé dans le tétrahydrofurane et l'eau, tandis que la réaction s'est déroulée avec des rendements élevés en dichlorométhane ou en toluène (90% et 95%, respectivement), mais pas aussi rapidement que dans le 1,4-dioxane qui a fourni le produit souhaité dans les deux excellent rendement et taux.

L'influence du rapport du substrat a été évaluée sur le rendement et la vitesse de réaction. L'augmentation de la quantité de benzhydrol n'a pas d'effet notable sur le rendement, mais la réactivité et la vitesse de réaction ont diminué et de l'alcool n'ayant pas réagi a été observé (tableau 3). Ensuite, nous avons étudié l'effet des quantités de chargement du système catalytique avec le meilleur résultat obtenu en utilisant Cu (OTf)₂ et dppe (1: 1, 5 mol% de benzhydrol) (tableau 4 , entrée 2). Par la suite, aucune réaction ne s'est produite à température ambiante.

Tableau 2. Effet de divers solvants sur la réaction du modèle



Entrée	Solvant	Rendement (%) ^b
1	Tétrahydrofurane	-
2	H ₂ O	-
3	Dichlorométhane	90 ^c
4	Toluène	95 ^d
5	1, 4-dioxane	98

^a Conditions de réaction: benzhydrol (0,1 mmol), *p*- toluènesulfonamide (0,1 mmol), dppe, Cu (OTf)₂, solvant (0,5 ml). ^c Après 5 h). ^d Après 2 h.

Schéma 3. Le mécanisme BH proposé.

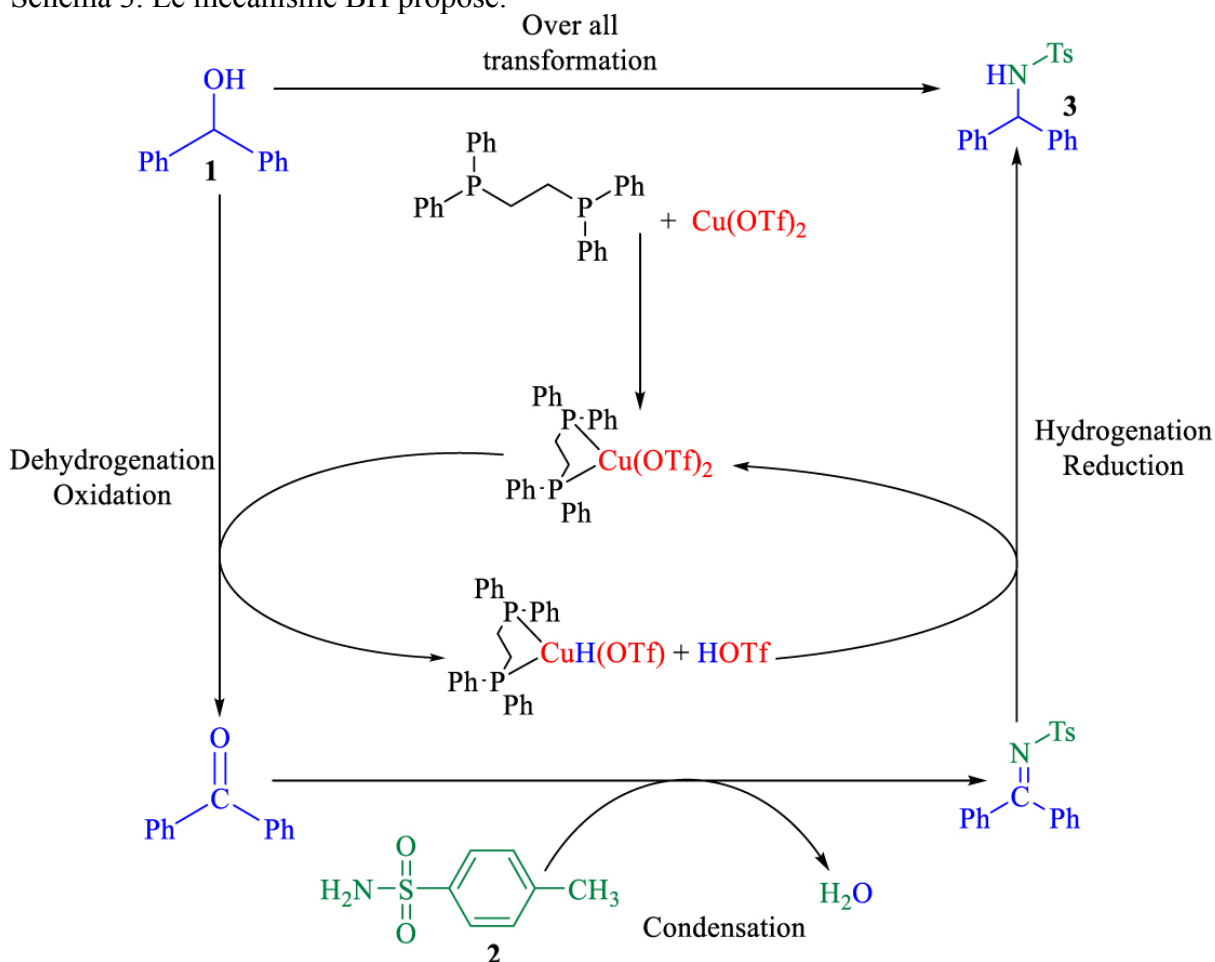
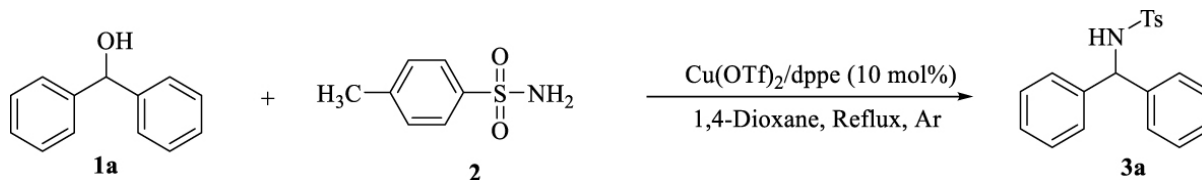


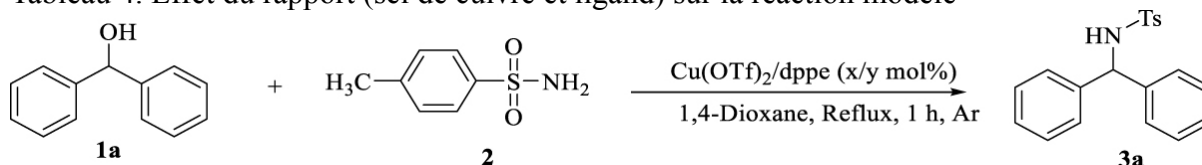
Tableau 3. Effet du rapport des substrats (benzhydrol au *p*- toluène sulfonamide)



Entrée	Rapport (1a à 2)	Temps de réaction (h)
1	1:1	1
2	2:1	2
3	3:1	3
5	4:1	5

^a Conditions de réaction: benzhydrol (a), *p*-toluènesulfonamide (b), dppe, Cu (OTf)₂, dioxane (0,5 mL).

Tableau 4. Effet du rapport (sel de cuivre et ligand) sur la réaction modèle



Entry	x	y	Yield (%) ^b
1	2	2	80
2	5	5	98
3	10	10	60
4	20	20	53
5	10	20	70

^aReaction conditions: Benzhydrol (0.1 mmol), *p*-toluenesulfonamide (0.1 mmol), Cu(OTf)₂ (x), dppe (y), dioxane (0.5 mL).

Nous avons étendu les conditions optimales à différents dérivés du benzhydrol. Les résultats sont présentés dans le tableau 5 et différentes diarylamines substituées ont été obtenues avec des rendements élevés à excellents (90 à 98%) dans les conditions de réaction optimales.

Dans des conditions optimisées, un mécanisme BH est suggéré dans le schéma 3. En présence de catalyseur dppe-Cu (OTf)₂, le benzhydrol est converti pendant l'étape d'oxydation en benzophénone qui est plus réactive dans la réaction nucléophile, ce qui entraîne la génération du catalyseur dppe-Cu (OTf) -H / H (OTf). Ensuite, la benzophénone a immédiatement réagi avec l'amide et un intermédiaire imine a été produit. Table 5. Portée de la réaction a un rendement isolé. Dans l'étape de réduction, l'hydrure a été renvoyé du catalyseur dppe-Cu (OTf) -H / H (OTf) à l'imine de sorte que le produit souhaité et le catalyseur Cu (OTf)₂ ont été obtenus. En raison de la formation rapide de l'intermédiaire imine dans le cycle catalytique, les réactions secondaires ont été complètement supprimées et l'eau est le seul sous-produit [40]. Par conséquent, cette méthodologie est une méthode hautement efficace et économique en atomes produisant des amines de grande valeur pour la chimie pharmaceutique et synthétique.

4. Conclusions

En conclusion, nous avons développé une amidation douce, pratique, dynamiquement et cinétiquement efficace des alcools α-ramifiés à l'aide de *p*-toluènesulfonamide et de dérivés de benzhydrol en présence de Cu (OTf)₂ ligaturé par bisphosphine comme un bon catalyseur complexe de métal de transition de première rangée. pour la méthodologie BH. Divers benzhydrols substitués ont été assemblés efficacement dans des conditions racémiques avec d'excellents rendements en des temps de réaction courts. D'autres études, y compris le développement d'une procédure énantiosélective, sont activement poursuivies en utilisant d'autres conditions par notre groupe de recherche.

Remerciements

Nous remercions l'Université du Kurdistan, Iran Research Councils pour le soutien de ce travail.

Données supplémentaires

Des informations complémentaires pour cet article sont disponibles sur le site Web de la revue sous <https://doi.org/10.5802/crchim.5> ou auprès de l'auteur.

Bibliographie

1. M. Mahdavi; S. Dianat; B. Khavari; S. Moghimi; M. Abdollahi; M. Safavi; A. Mouradzadegan; S. Kabudanian Ardestani; R. Sabourian; S. Emami Synthesis and biological evaluation of novel imidazopyrimidin-3-amines as anticancer agents, *Chem. Biol. Drug Des.*, Volume 89 (2017), pp. 797-805
2. A. Gryshchenko; V. Bdzhola; A. Balanda; N. Briukhovetska; I. Kotey; A. Golub; T. Ruban; L. Lukash; S. Yarmoluk Design, synthesis and biological evaluation of N-phenylthieno
3. [2, 3-d] pyrimidin-4-amines as inhibitors of FGFR1, *Biorg. Med. Chem.*, Volume 23 (2015), pp. 2287-2293
4. K. J. French; Y. Zhuang; L. W. Maines; P. Gao; W. Wang; V. Beljanski; J. J. Upson; C. L. Green; S. N. Keller; C. D. Smith Pharmacology and antitumor activity of ABC294640, a selective inhibitor of sphingosine kinase-2, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, Volume 333 (2010), pp. 129-139
5. K. Stella; F. Lynch; X. Ma; W. Lee; J. Hoppin; C. Christensen; G. Andreotti; L. Freeman; J. Rusiecki; L. Hou Heterocyclic aromatic amine pesticide use and human cancer risk: results from the US Agricultural Health Study, *Int. J. Cancer*, Volume 124 (2009), pp. 1206-1212
6. D. A. Pflum; D. Krishnamurthy; Z. Han; S. A. Wald; C. H. Senanayake Asymmetric synthesis of cetirizine dihydrochloride, *Tetrahedron Lett.*, Volume 43 (2002), pp. 923-926
7. D. Murdoch; D. McTavish Sertraline. A review of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic potential in depression and obsessive-compulsive disorder, *Drugs*, Volume 44 (1992), pp. 604-624
8. V. Oldfield; G. M. Keating; C. M. Perry Rasagiline: a review of its use in the management of Parkinson's disease, *Drugs*, Volume 67 (2007), pp. 1725-1747
9. C. M. Spencer; S. Noble Rivastigmine. A review of its use in Alzheimer's disease, *Drugs Aging*, Volume 13 (1998), pp. 391-411
10. N. Gogoi; G. Borah; P. K. Gogoi; T. R. Chetia TiO supported gold nanoparticles: An efficient photocatalyst for oxidation of alcohol to aldehyde and ketone in presence of visible light irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, Volume 692 (2018), pp. 224-231
11. S. Guha; V. Rajeshkumar; S. S. Kotha; G. Sekar A versatile and one-pot strategy to synthesize α -amino ketones from benzylic secondary alcohols using N-bromosuccinimide, *Org. Lett.*, Volume 17 (2015), pp. 406-409
12. A. Eizawa; S. Nishimura; K. Arashiba; K. Nakajima; Y. Nishibayashi Synthesis of ruthenium complexes bearing PCP-type pincer ligands and their application to direct synthesis of imines from amines and benzyl alcohol, *Organometallics*, Volume 37 (2018), pp. 3086-3092
13. G. Z. Zhao; G. Sipos; A. Salvador; A. Ou; P. Gao; B. W. Skelton; R. Dorta A chiral disulfoxide ligand for the efficient rhodium-catalyzed 1,2-addition of arylboroxines to N-tosylarylimines, *Adv. Synth. Catal.*, Volume 358 (2016), pp. 1759-1766
14. D. C. Elliott; A. Marti; P. Mauleon; A. Pfaltz H activation by non-transition-metal systems: Hydrogenation of aldimines and ketimines with LiN(SiMe), *Chemistry*, Volume 25 (2019), pp. 1918-1922
15. Y. V. Popov; V. Mokhov; S. Latyshova; D. Nebykov; A. Panov; T. Davydova Colloidal and nanosized catalysts in organic synthesis: XX. Continuous hydrogenation of imines and enamines catalyzed by nickel nanoparticles, *Russ. J. Gen. Chem.*, Volume 88 (2018), pp. 2035-2038
16. A. Nodzewska; K. Sidorowicz; M. Sienkiewicz Solvent-free synthesis of a secondary N-benzhydrylamine as a chiral reagent for asymmetric deprotonation of bicyclic N-benzylamino ketones, *Synthesis*, Volume 46 (2014), pp. 1475-1480
17. L. Li; A. Zhu; Y. Zhang; X. Fan; G. Zhang Fe(SO)₃ · xHO on silica: an efficient and low-cost catalyst for the direct nucleophilic substitution of alcohols in solvent-free conditions, *RSC Adv.*, Volume 4 (2014), pp. 4286-4291

18. J.-J. Yu; L.-M. Wang; F.-L. Guo; J.-Q. Liu; Y. Liu; N. Jiao Solvent-free amination of secondary benzylic alcohols with N-nucleophiles catalyzed by FeCl₃, *Synth. Commun.*, Volume 41 (2011), pp. 1609-1616
19. T. Ohshima; J. Ipposhi; Y. Nakahara; R. Shibuya; K. Mashima Aluminum triflate as a powerful catalyst for direct amination of alcohols, including electron-withdrawing group-substituted benzhydrols, *Adv. Synth. Catal.*, Volume 354 (2012), pp. 2447-2452
20. T. Verdelet; R. M. Ward; D. G. Hall Direct sulfonamidation of primary and secondary benzylic alcohols catalyzed by a boronic acid/oxalic acid system, *Eur. J. Org. Chem.*, Volume 2017 (2017), pp. 5729-5738
21. Z.-J. Yao; N. Lin; X.-C. Qiao; J.-W. Zhu; W. Deng Cyclometalated half-sandwich iridium complex for catalytic hydrogenation of imines and quinolines, *Organometallics*, Volume 37 (2018), pp. 3883-3892
22. M. Lautens; E. M. Larin Pd/Zn-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of imines with alcohols, *Synfacts*, Volume 14 (2018), 0730 pages
23. H. Zhang; X. Zhao; D. Chen A computational investigation of the hydrogenation of imines catalyzed by rhodium thiolate complexes, *Int. J. Quantum Chem.*, Volume 115 (2015), pp. 1-5
24. T. Sawano; P. Ji; A. R. McIsaac; Z. Lin; C. W. Abney; W. Lin The first chiral diene-based metal-organic frameworks for highly enantioselective carbon-carbon bond formation reactions, *Chem. Sci.*, Volume 6 (2015), pp. 7163-7168
25. D. Hollmann Advances in asymmetric borrowing hydrogen catalysis, *ChemSusChem*, Volume 7 (2014), pp. 2411-2413
26. K. F. Hirsekorn; E. B. Hulley; P. T. Wolczanski; T. R. Cundari Olefin substitution in (silox)₃M(olefin) (silox = (t)BuSiO; M = Nb, Ta): the role of density of states in second vs third row transition metal reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 130 (2008), pp. 1183-1196
27. M. Bala; P. K. Verma; U. Sharma; N. Kumar; B. Singh Iron phthalocyanine as an efficient and versatile catalyst for N-alkylation of heterocyclic amines with alcohols: one-pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles, benzothiazoles and benzoxazoles, *Green Chem.*, Volume 15 (2013), pp. 1687-1693
28. T. Yan; B. L. Feringa; K. Barta Direct N-alkylation of unprotected amino acids with alcohols, *Sci. Adv.*, Volume 3 (2017), eaao6494 pages
29. S. Tribedi; C. M. Hadad; R. B. Sunoj Origin of stereoselectivity in the amination of alcohols using cooperative asymmetric dual catalysis involving chiral counter-ions, *Chem. Sci.*, Volume 9 (2018), pp. 6126-6133
30. Y. Liu; A. Afanassenko; S. Elangovan; Z. Sun; K. Barta Primary benzylamines by efficient N-alkylation of benzyl alcohols using commercial Ni catalysts and easy-to-handle ammonia sources, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Volume 7 (2019), pp. 11267-11274
31. N. Hofmann; K. C. Hultsch Switching the N-alkylation of arylamines with benzyl alcohols to imine formation enables the one-pot synthesis of enantioenriched α -N-alkylaminophosphonates, *Eur. J. Org. Chem.*, Volume 2019 (2019), pp. 3105-3111
32. F. Mo; L. J. Trzepakowski; G. Dong Synthesis of ortho-acylphenols through the palladium-catalyzed ketone-directed hydroxylation of arenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Volume 51 (2012), pp. 13075-13079
33. J. Pan; J.-q. Li; R.-f. Huang; X.-h. Zhang; H. Shen; Y. Xiong; X.-m. Zhu Metal-free direct N-benylation of sulfonamides with benzyl alcohols by employing boron trifluoride-diethyl ether complex, *Synthesis*, Volume 47 (2015), pp. 1101-1108
34. F. Han; L. Yang; Z. Li; C. Xia Sulfonic acid-functionalized ionic liquids as metal-free, efficient and reusable catalysts for direct amination of alcohols, *Adv. Synth. Catal.*, Volume 354 (2012), pp. 1052-1060
35. T. Beisel; G. Manolikakes Palladium-catalyzed enantioselective three-component synthesis of α -substituted amines, *Org. Lett.*, Volume 17 (2015), pp. 3162-3165
36. B. G. Das; R. Nallagonda; P. Ghorai Direct substitution of hydroxy group of π -activated alcohols with electron-deficient amines using ReO catalyst, *J. Org. Chem.*, Volume 77 (2012), pp. 5577-5583
37. H. Dai; X. Lu Palladium (II)/2, 2-bipyridine-catalyzed addition of arylboronic acids to N-tosyl-arylaldehydes, *Tetrahedron Lett.*, Volume 50 (2009), pp. 3478-3481
38. X. Fan; L.-A. Fu; N. Li; H. Lv; X.-M. Cui; Y. Qi Iron-catalyzed N-alkylation using π -activated ethers as electrophiles, *Org. Biomol. Chem.*, Volume 11 (2013), pp. 2147-2153
39. S. Oi; M. Moro; H. Fukuhara; T. Kawanishi; Y. Inoue Rhodium-catalyzed addition of arylstannanes to carbon-heteroatom double bond, *Tetrahedron*, Volume 59 (2003), pp. 4351-4361
40. H. Shan; Q. Zhou; J. Yu; S. Zhang; X. Hong; X. Lin Rhodium-catalyzed asymmetric addition of organoboronic acids to aldimines using chiral spiro monophosphite-olefin ligands: Method

- development and mechanistic studies, *J. Org. Chem.*, Volume 83 (2018), pp. 11873-11885
41. H. Liu; G. K. Chuah; S. Jaenicke Alumina-entrapped Ag catalyzed nitro compounds coupled with alcohols using borrowing hydrogen methodology, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Volume 17 (2015), pp. 15012-15018