

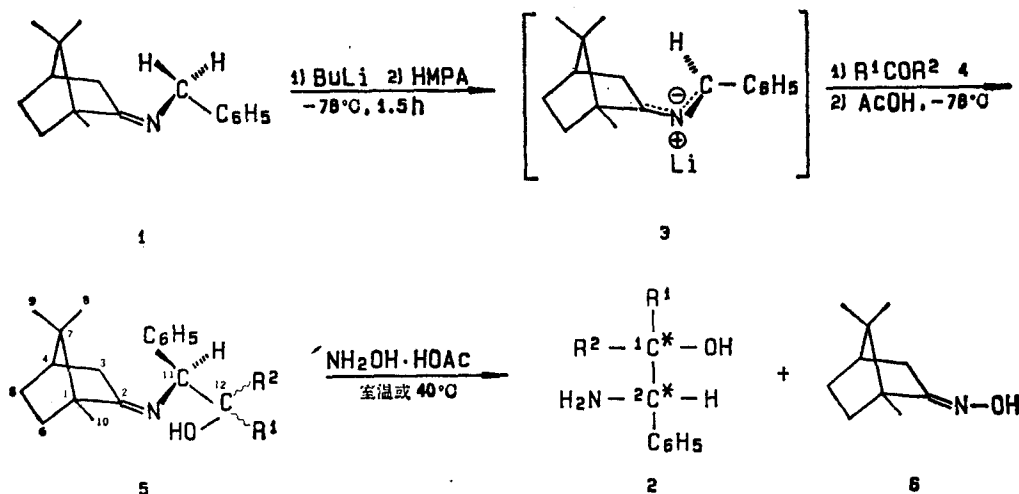
(十)-樟脑缩苄胺体系的不对称羰基加成反应

刘桂兰 邓金根 蒋耀忠*

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

本文通过(+)-樟脑缩苄胺(**1**)与不同醛、酮的不对称加成, 经转氨合成了1, 2-取代-2-氨基乙醇(**2**)。反应的非对映选择性经 NMR 测定为 16—70%de.; 苏式、赤式异构体的含量比由 HPLC 法测定, 其值接近 1。由于立体位阻的原因加成反应发生在锂化物**3**的 *Re* 面。

(+)-樟脑衍生物作手性助剂的各种不对称合成早已有报道^[1], 以(+)-樟脑亚胺作合成子的不对称合成则是近几年才发展起来的, 在合成光学活性氨基化合物^[2-6], 如: (*R*)- α -氨基酸, (*S*)- α -氨基磷酸, (*R*)- α -取代苄胺具有许多优点。本文进一步报道通过(+)-樟脑缩苄胺(**1**)的不对称羰基加成反应, 合成光学活性1, 2-取代-2-氨基乙醇(**2**)的一种新方法。此方法具有手性助剂易得, 便于回收及合成路线短等特点。**1**于 -78°C , BuLi 脱氢后生成锂化物**3**。**3**与醛或酮**4**加成得**5**, **5**经醋酸羟胺处理得光学活性**2**和樟脑酮肟**6**(图式1)。加成反应及转氨反应的产率很好(见表1); 但脂环酮与位阻酮产率较低。我们曾对丙酮, 异戊醛的加成反应进行了研究, 结果很难分离出产物。可见, 此反应对脂肪族醛酮有一定局限性。



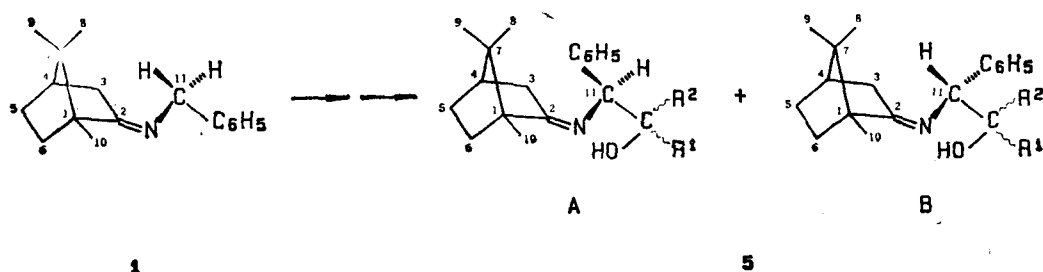
图式 1

加成产物**5**的 ^1H NMR 谱表明(+)-樟脑环上 8-H 的化学位移与**1**相比向高场位移 0—0.56 ppm, 并形成双峰或四重峰。**1**与醛或酮**4**加成后, 产物**5**的樟脑环上 8-H 因产生的新性碳(11-C)上基团取向不同, 化学环境也不同(图式2)。McIntosh 等^[3]在(+)-樟脑缩甘氨酸特丁酯的烷基化反应产物的 ^1H NMR 谱中也观察到樟脑环上 8-H 产生双峰, 并利用其积分高度比求得了产物的非对映体过量百分数(d.e.%)。我们曾在(+)-樟脑缩苄胺^[6]和(+)-樟脑缩 α -萘甲胺^[7]的烷基化反应中, 利用产物 ^1H NMR 谱 8-H 的双峰积分高度比求

表 1 反应温度、时间及产率

	R ¹	R ²	加 成 产 物 5			转 氨 产 物 2		
			温度(°C)	时间(h)	产率(%)	温度(°C)	时间(h)	产率(%) ^(a)
a	C ₆ H ₅	CH ₃	-78	9	78	40	5	80
b	—(CH ₂) ₅ —		-78	28	44	室温	16	74
c	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	-78	21	76	室温	24	92
d	3, 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	H	-78	21	82	室温	30	53 ^(b)
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-78	21	41	室温	34	77
f	C ₆ H ₅	H	-78	20	76	室温	36	76

(a) 产率由粗品 5 折合为纯品 5 计算; (b) 5d 中含有原料 3, 4-二甲氧基苯甲醛。



图式 2

得产物的非对映体过量百分数(d.e. %), 与水解得到的胺的光学纯度(O.P %)是一致的。因此, 加成产物 5 的非对映选择性可由樟脑环上 8-H 双峰积分高度比确定(表 2)。在加成产物 5 的 ¹³C NMR 谱中, 7-C 均为双峰(表 3), 利用其双峰的积分高度比同样求出了 5 的非对映体过量百分数(d.e. %)(表 2)。

表 2 5 的非对映体过量百分数(d.e. %)和苏式-赤式比

化 合 物	过 量 百 分 数 (d.e. %)		苏式-赤式比 ^(d)
	¹ H NMR(ppm), 8-H	¹³ C NMR(ppm), 7-C	
5a	52	(b)	28:72
5b	48	42	(c)
5c	70	66	59:41
5d	58	54	68:32
5e	14	16	45:55
5f	8:49:30:13 ^(d)	(b)	59:41

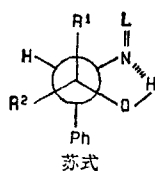
(a) HPLC 测定, 色谱分析条件: Waters μ Bondapac C₁₈ 填充柱, 30 cm \times 3.9 mm; 流动相为 CH₃OH-H₂O, 数据经归一化处理。(b) ¹³C NMR 谱中, 7-C 双峰分裂不够好。(c) 在实验条件下未能分开。(d) 在 ¹H NMR 谱中, 5f 的 8-H 裂分成四峰, 比值为四个异构体含量比。

5 的苏式-赤式比是通过 HPLC 法测定的(表 2)。苏式异构体由于易形成分子内氢键, 极性降低, 在反向色谱柱中保留时间长; 而赤式异构体不形成分子内氢键, 极性大, 保留时间短(图式 3)。因此, 可从保留时间长短判断组份是苏式异构体还是赤式异构体(经制备层析拆分的 5f 的苏式、赤式异构体确证)。除位阻醛或酮外, 5 的苏式、赤式比接近 1(表 2)。说明在 (+)-樟脑缩苯胺的羰基加成反应中, 第二个手性碳(12-C)选择性是很低的。

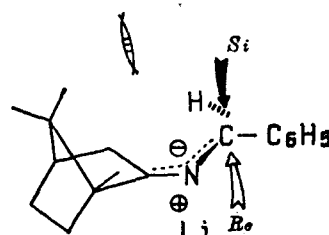
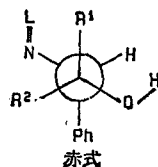
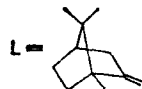
转氨产物 2e^[8] 及苏式-2f、赤式-2f^[9] 的旋光(均为负值)表明 11-C 优势构型都为 S 构型。

表 3 (+)-樟脑缩苄胺 **1** 和加成产物 **5** 的 ^{13}C NMR(ppm)^(a)

化合物	1-C	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C	7-C ^(b)	8-C	9-C	10-C	11-C	12-C
1	53.3	183.1	35.3	43.4	27.0	32.0	46.7	19.4	18.8	11.2	54.8	
5a	53.2	183.2	35.5	43.0	26.8	31.0	46.4 46.6	18.8	18.5	11.0	72.8	74.8
5b	53.8	184.3	36.5	44.0	26.0	32.3	47.4 46.5	19.2	19.2	11.5	72.5	72.5
5c	53.4	159.0	36.0	43.2	26.8	31.5	47.6 46.8	18.8	18.8	11.0	54.2	71.0
5d	53.3	186.8	35.0	42.8	26.2	31.0	46.8 46.1	18.5	18.0	10.8	54.5	70.5
5e	54.0	184.0	36.8	43.5	29.0		47.3 46.7			12.0	70.8	80.0
5f	53.8	186.6	36.0	43.5	27.0	32.0	47.3 46.7	19.5	19.0	11.5	54.0	71.0

(a) 加弛豫试剂 Cr(acac)₃, 反门控去偶法测定。(b) 二对非对映体化学位移值。

图式 3



图式 4

也就是说加成反应发生在锂化物 **3** 的 *Re* 面(图式 4)。由于(+)-樟脑环上甲基的位阻作用, 阻碍了醛、酮 **4** 从锂化物 **3** *Si* 面靠近; 因而加成反应主要发生在 *Re* 面。

实 验

熔点, 沸点未校正, IR 用 Baoman 620 型仪测定, 液体样品液膜法, 固体样品 KBr 压片法。NMR 用 FT-80A 型仪测定, ^1H NMR, ^{13}C NMR 均以 TMS 作内标, CDCl_3 作溶剂。MS 用 ZHD-DIS 型仪测定。HPLC 用美国 Waters ALC/GPC-244 型液相色谱仪测定。比旋用 Perkin-Elmer-241 型旋光仪测定。元素分析用 CARLO ERBA-1106 型元素分析仪测定。板层析硅胶为 GF₂₅₄ (10–40 μm , 青岛海洋化工厂), 柱层析硅胶为 Q/HG (100–140 mesh, 上海五四化学试剂厂)。

(+)-樟脑缩苄胺(**1**)与醛或酮 **4** 的羰基加成反应(一般程序) 0.96 g (4 mmol) **1** 溶于 10 mL 无水 THF 中, 氮气、 -78°C 下, 注入 4.1 mL (5.6 mmol) BuLi 的正己烷溶液, 搅拌 1 h 后, 注入 0.98 mL (5.6 mmol) HMPA, 继续搅拌 0.5 h, 再注入 6 mmol **4** (**4** 为固体时, 则 **1** 过量) 的 5 mL 无水 THF 溶液, 搅拌 9–28 h。加入 5.6 mmol 冰乙酸 THF (2 mL) 溶液终止反应, 温度升至室温, 回旋蒸除溶剂。残余物用 15 mL 水和 20 mL 乙醚溶解, 分层。水层用乙醚萃取 (20 \times 2 mL), 合并醚层, 用饱和 NaCl 水溶液洗二次, 无水硫酸镁或无水硫酸钠干燥。除去乙醚后, 再经球-球蒸馏仪蒸除原料 **1** 和未反应的 **4**, 粗产物经柱层析(脱洗剂: 丙酮-苯或丙酮-石油醚)或重结晶纯化。

N-[α -(α' -甲基- α' -羟基)苄基]苄基-**1**, **7**, **7**-三甲基-双环[2.2.1]庚烷-2-亚胺(**5a**)

$[\alpha]_D^{25} + 0.0^\circ$ (c 0.51, EtOH), ν_{\max} : 3450(OH), 1686(C=N) cm^{-1} . δ_H : 0.05, 0.37(3H, s, 3×8-H), 0.75—0.90(6H, m, 3×9-H, 3×10-H), 1.05—2.00(10H, m, 樟脑环上次、亚甲基, CH₃), 4.25(1H, s, OH), 4.35, 4.50(1H, s, 11-H), 6.85—7.50(10H, m, 2×Ar) ppm. m/z : 361(M⁺), 241(基峰).

***N*-[α -(α' -羟基)环己基]苄基-1, 7, 7-三甲基-双环 [2.2.1] 庚烷-2-亚胺(5b)** $[\alpha]_D^{25} + 14.9^\circ$ (c 0.39, EtOH). ν_{\max} : 3470(OH), 1680(C=N) cm^{-1} . δ_H : 0.26, 0.34(3H, s, 3×8-H), 0.80—0.98(6H, m, 3×9-H, 3×10-H), 1.05—2.07(17H, m, 樟脑环上次、亚甲基, 环己基), 3.92(1H, d, 11-H), 6.90—7.40(5H, m, Ar) ppm. m/z : 339(M⁺), 241(基峰).

***N*-[α -(α' -羟基)-*p*-甲氧苄基]苄基-1, 7, 7-三甲基-双环 [2.2.1] 庚烷-2-亚胺(5c)** $[\alpha]_D^{25} - 6.6^\circ$ (c 1.24, EtOH). ν_{\max} : 3460(OH), 1685(C=N), 830(1, 4-二取代苯) cm^{-1} . δ_H : 0.48, 0.62(3H, s, 3×8-H), 0.89—1.09(6H, m, 3×9-H, 3×10-H), 1.27—2.06(7H, m, 樟脑环上次、亚甲基), 3.76(3H, s, OCH₃), 4.00—4.27(1H, m, 12-H), 4.35(1H, s, OH), 4.78(1H, d, 11-H), 6.66—7.25(9H, m, C₆H₄, Ar) ppm. m/z : 377(M⁺), 241(基峰).

***N*-[α -(α' -羟基)-3, 4-二甲氧苄基]苄基-1, 7, 7-三甲基-双环 [2.2.1] 庚烷-2-亚胺(5d)** $[\alpha]_D^{25} + 0.4^\circ$ (c 0.50, EtOH). ν_{\max} : 3510(OH), 1687(C=N), 812, 860(1, 3, 4-三取代苯) cm^{-1} . δ_H : 0.47, 0.74(3H, s, 3×8-H), 0.80—1.05(6H, m, 3×9-H, 3×10-H), 1.17—2.05(7H, m, 樟脑环上次、亚甲基), 3.66—3.82(6H, m, 2×OCH₃), 4.17—4.35(1H, t, 12-H), 4.53(1H, s, OH), 4.98(1H, d, 11-H), 6.50—7.35(8H, m, C₆H₃, Ar) ppm. m/z : 407(M⁺), 241(基峰).

***N*-[α -(α' -羟基- α' -苯基)苄基]苄基-1, 7, 7-三甲基-双环 [2.2.1] 庚烷-2-亚胺(5e)** m.p. 129—132°C, $[\alpha]_D^{25} - 20.0^\circ$ (c 1.06, EtOH), C₃₀H₃₃NO(计算值: C, 85.11; H, 7.80; N, 3.31. 实测值: C, 85.15; H, 8.02; N, 3.27). ν_{\max} : 3435(OH), 1693(C=N) cm^{-1} . δ_H : 0.40, 0.43(3H, s, 3×8-H), 0.83—0.89(6H, t, 3×9-H, 3×10-H), 0.95—2.48(7H, m, 樟脑环上次、亚甲基), 5.06, 5.10(1H, s, 11-H), 5.22(1H, s, OH), 6.75—7.55(15H, m, 3×Ar) ppm. m/z : 423(M⁺), 240(基峰).

***N*-[α -(α' -羟基)苄基]苄基-1, 7, 7-三甲基-双环 [2.2.1] 庚烷-2-亚胺(5f)** $[\alpha]_D^{25} - 10.2^\circ$ (c 0.27, EtOH). ν_{\max} : 3410(OH), 1687(C=N) cm^{-1} . δ_H : 0.35, 0.43, 0.45, 0.52(3H, s, 3×8-H), 0.76—0.96(6H, m, 3×9-H, 3×10-H), 1.05—2.05(7H, m, 樟脑环上次、亚甲基), 4.12—4.30(1H, t, 12-H), 4.35(1H, s, OH), 4.88(1H, d, 11-H), 7.05—7.35(10H, m, 2×Ar) ppm. m/z : 347(M⁺), 240(基峰).

5的醋酸羟氨转氨反应(一般程序) 5溶于25 mL 0.5 M 醋酸羟氨无水乙醇溶液中, 于一定温度下搅拌5—36 h. 减压蒸除乙醇, 残余物用50 mL 乙醚(或苯)溶解, 饱和NaHCO₃水溶液洗二次, 饱和NaCl溶液洗一次, 旋转除去有机溶剂. 加15 mL 5% 盐酸于残余物中, 搅拌0.5 h, 用乙醚抽提6(6×15 mL). 水层用无水K₂CO₃中和后, 乙醚萃取(3×20 mL), 合并醚层. 饱和NaCl溶液洗后用无水硫酸镁或无水硫酸钠干燥, 除去乙醚, 粗品2用石油醚-乙醇或正己烷-乙醚重结晶纯化.

1-甲基-1, 2-二苯基-2-氨基乙醇(2a) m.p. 106—109°C, $[\alpha]_D^{25} - 20.6^\circ$ (c 1.15, EtOH), C₁₅H₁₇NO(计算值: C, 79.30; H, 7.48; N, 6.61. 实测值: C, 79.60; H, 7.66; N,

6.10). ν_{\max} : 3280—3335(NH), 3100—3200(OH) cm^{-1} . δ_{H} : 1.22(3H, s, CH_3), 2.30(3H, s, NH_2 , OH), 4.20(1H, s, OH), 6.95—7.50(10H, m, $2 \times \text{Ar}$)ppm. m/z : 228 ($[\text{M}+1]^+$), 106(基峰).

1-(2-氨基)苄基-环己醇(2b) m.p. 58—60°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 0.4^\circ$ (c1.07, EtOH), $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$ (计算值: C, 76.10; H, 9.30; N, 6.80. 实测值: C, 75.58; H, 9.14; N, 6.52). ν_{\max} : 3300—3355(NH), 3260(OH) cm^{-1} . δ_{H} : 1.25—1.77(10H, m, 环己基), 2.48(3H, s, OH, NH_2), 3.75(1H, s, CH), 7.00—7.50(5H, m, Ar)ppm. m/z : 205(M^+), 106(基峰).

1-(p-甲氧苯基)-2-苯基-2-氨基乙醇(2c) m.p. 83—85°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 43.6^\circ$ (c1.06, EtOH), $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (计算值: C, 74.07; H, 7.00; N, 5.76. 实测值: C, 73.68; H, 7.11; N, 5.67). ν_{\max} : 3280—3360(NH), 3060(OH), 820(1, 4-二取代苯) cm^{-1} . δ_{H} : 2.43(3H, s, NH_2 , OH), 3.65—3.80(3H, d, OCH_3), 3.86—4.15(1H, m, 2-H), 4.50—4.75(1H, m, 1-H), 6.60—7.34(9H, m, C_6H_4 , Ar)ppm. m/z : 243(M^+), 106(基峰).

1-(3', 4'-二甲氧苯基)-2-苯基-2-氨基乙醇(2d) m.p. 106.5—108°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 46.5^\circ$ (c0.99, EtOH), $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (计算值: C, 70.33; H, 6.96; N, 5.13. 实测值: C, 70.48; H, 7.04; N, 4.98). ν_{\max} : 3250—3370(NH), 3165(OH), 810, 840(1, 3, 4-三取代苯) cm^{-1} . δ_{H} : 3.45—3.85(6H, m, $2 \times \text{OCH}_3$), 3.90—4.10(1H, m, 2-H), 4.26(3H, s, NH_2 , OH), 4.60—4.80(1H, m, 1-H), 6.40—7.45(8H, m, C_6H_3 , Ar)ppm. m/z : 273(M^+), 106(基峰).

1, 1, 2-三苯基-2-氨基乙醇(2e) m.p. 157—158.5°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} - 3.8^\circ$ (c1.23, CHCl_3), $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ (计算值: C, 83.04; H, 6.57; N, 4.84. 实测值: C, 83.40; H, 6.53; N, 4.77). ν_{\max} : 3385(NH), 3320(OH) cm^{-1} . δ_{H} : 3.98(3H, s, NH_2 , OH), 5.00(1H, s, OH), 6.84—7.75(15H, m, $3 \times \text{Ar}$)ppm. m/z : 271(M^+), 105(基峰).

1, 2-二苯基-2-氨基乙醇(2f) m.p. 111—112°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{22.5} + 2.81^\circ$ (c1.07, EtOH), $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ (计算值: C, 78.87; H, 7.10; N, 6.57. 实测值: C, 78.45; H, 7.48; N, 6.28). ν_{\max} : 3360(NH), 3300(OH) cm^{-1} . δ_{H} : 2.10(3H, s, NH_2 , OH), 3.98(1H, d, 2-H), 4.60(1H, d, 1-H), 7.15(10H, d, $2 \times \text{Ar}$)ppm. m/z : 213(M^+), 106(基峰).

5f 的苏式、赤式异构体分离 400 mg **5f** 粗品经硅胶薄板制备层析(20×10 cm^2 , 15:1 石油醚-丙酮展开, 1:1 石油醚-丙酮浸出), 得 60 mg 白色固体(赤式异构体)和 50 mg 油状物(苏式异构体). 赤式异构体: R_f 0.24(15:1 石油醚-丙酮). δ_{H} : 0.40, 0.45(3H, s, $3 \times 8\text{-H}$), 0.85(3H, s, $3 \times 10\text{-H}$), 1.05(3H, s, $3 \times 9\text{-H}$), 1.60—1.68(7H, 樟脑环上次、亚甲基), 4.35(1H, d, $J=4.8\text{Hz}$, 12-H), 4.90(1H, s, 11-H), 7.20(10H, m, $2 \times \text{Ar}$)ppm. m/z : 329($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 240(基峰). 苏式异构体: R_f 0.31(15:1 石油醚-丙酮). δ_{H} : 0.49, 0.52(3H, s, $3 \times 8\text{-H}$), 0.92(3H, s, $3 \times 10\text{-H}$), 1.30(3H, s, $3 \times 9\text{-H}$), 1.55—2.05(7H, m, 樟脑环上次、亚甲基), 4.42(1H, d, $J=8\text{Hz}$, 12-H), 5.27(1H, d, $J=8\text{Hz}$, 11-H), 7.20(10H, m, $2 \times \text{Ar}$)ppm. m/z : 347(M^+), 240(基峰).

赤式-1, 2-二苯基-2-氨基乙醇(赤式-2f) 50 mg 赤式-**5f** 按一般转氮程序处理, 得 15.6 mg 白色固体, m.p. 163.5—164.0°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{22.5} - 2.6^\circ$ (c0.31, EtOH), 34% (O.P.%) [文献值^[9a]: (1S, 2R)-赤式-**2f**, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} + 7.7^\circ$ (c0.63, EtOH)], $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ (计算值: C, 78.87; H, 7.10; N, 6.57. 实测值: C, 77.92; H, 6.93; N, 6.33). ν_{\max} : 3350(NH), 3285(OH) cm^{-1} . δ_{H} : 1.75(3H, s, NH_2 , OH), 3.90(1H, d, $J=12\text{Hz}$, 2-H), 4.60(1H, d,

$J=12\text{ Hz}$, 1-H), 7.15(10 H, d, $2\times\text{Ar}$)ppm. m/z : 214($[M+1]^+$), 106(基峰).

苏式-1, 2-二苯基-2-氨基乙醇(苏式-2f) 80 mg 苏式-5f 按一般转氨程序处理, 得 34 mg 白色固体, m.p. 116.5—117.0°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{22.5} -107.5^\circ$ (c 0.67, EtOH), 87% (O.P.%) [文献值^[9b]: (1*S*, 2*S*)-苏式-2f, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -124^\circ$, EtOH], $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ (计算值: C, 78.87; H, 7.10; N, 6.57. 实测值: C, 79.04; H, 6.81; N, 6.51). ν_{max} : 3370(NH), 3005(OH) cm^{-1} . δ_{H} : 1.95(3 H, s, NH_2 , OH), 4.00(1 H, q, 2-H), 4.62(1 H, t, 1-H), 7.15(10 H, d, $2\times\text{Ar}$)ppm. m/z : 195($[M-\text{H}_2\text{O}]^+$), 106(基峰).

参 考 文 献

- [1] Oppolzer, W., *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 1969.
- [2] Jiang, Y.-Z.; Liu, G.-L.; Deng, D.-H.; Wu, S.-D., "The Third International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry", Kyoto, Japan, **1985**, 0—29.
- [3] McIntosh, J. M.; Mishra, P., *Can. J. Chem.*, **1986**, *64*, 726.
- [4] McIntosh, J. M.; Leavitt, R. K., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 3839.
- [5] Schöllkopf, U.; Schütze, R., *Liebigs Ann. Chem.*, **1987**, *45*.
- [6] Jiang, Y.-Z.; Liu, G.-L.; Lin, J.-C.; Zhou, C.-Y., *Synthetic Commun.*, **1987**, *17*, 1545.
- [7] Jiang, Y.-Z.; Zhou, C.-Y.; Gao, L.; Liu, G.-L., *Synthetic Commun.*, in publication.
- [8] a) McKenzie, A.; Wills, G. O., *J. Chem. Soc.*, **1925**, *127*, 283;
b) Clark, J. C.; Philipps, G. H.; Margaret R. Steer, M. R.; Stephenson, L., *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1976**, 471;
c) Sumitomo Chemical Co., Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 65, 847*, **1981**[*Chem. Abstr.*, **1981**, *95*, 203530 g].
- [9] a) Saigo, K.; Ogawa, S.; Kikuchi, S.; Kasahara, A.; Nohira, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 1568;
b) Lyle, G. G.; Lacroix, W., *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 900.

Asymmetric Carbonyl Addition Reaction of (+)-Camphor] Imine Derived from Benzylamine

Liu, Gui-Lan Deng, Jin-Gen Jiang, Yao-Zhong*

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

Abstract

The 1, 2-substituted-2-aminoethanol derivatives (2a—2f) were synthesized from the asymmetric addition of (+)-camphor imine (1) derived from benzylamine to a variety of aldehydes or ketones (4). The diastereoselectivities ranging from 16—70% were determined by NMR spectra of addition products (5a—5f) and the ratios (about 1) of the *threo* and *erythro* isomers with HPLC. For steric reasons, the lithium compound (3) derived from imine (1) requires carbonyl addition to occur from the *Re*-face.