

2017-06-29

Electrochemical Synthesis of Homoallylic Alcohols and Homoallylic Amines

Wei-qiang ZHONG

Xiang-hui LIANG

Jing-mei HUANG

*Key Laboratory of Functional Molecular Engineering of Guangdong Province, School of Chemistry and
Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China,;*
chehjm@scut.edu.cn

Recommended Citation

Wei-qiang ZHONG, Xiang-hui LIANG, Jing-mei HUANG. Electrochemical Synthesis of Homoallylic Alcohols and Homoallylic Amines[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(3): 297-306.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161047

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss3/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161047

Artical ID:1006-3471(2017)03-0297-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(3): 297-306

Http://electrochem.xmu.edu.cn

高烯丙醇和高烯丙胺的电化学合成研究进展

钟伟强, 梁向晖, 黄精美*

(华南理工大学化学与化工学院, 广东省功能分子工程重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 电化学技术已经在有机合成得到广泛重视, 本文简要概述了利用羰基和亚胺的电化学烯丙基化反应合成高烯丙醇和高烯丙胺的方法. 该方法已取得了比较瞩目的进展, 特别是在水相中的电化学烯丙基化反应, 充分体现了绿色化学的特点. 在提高电流效率和区域选择性、利用手性催化剂进行手性合成等方面还期待更多的关注和发展.

关键词: 电化学合成; 烯丙醇; 烯丙胺; 烯丙基化反应

中图分类号: O646

文献标识码: A

高烯丙醇和高烯丙胺是合成生物活性化合物和天然产物中非常有用的骨架, 通常采用羰基和亚胺与烯丙基化合物发生亲核加成反应的方法引入烯丙基, 是有机合成中非常重要的反应. 采用传统的有机合成方法进行羰基和亚胺的烯丙基化反应的历史比较久, 而且取得了很重要的进展^[1]. 作为一门交叉性学科, 电化学合成将现代电化学手段与传统有机合成方法相结合^[2-6], 更加温和, 无需额外添加氧化剂和还原剂, 而且有机转化具有更独特的性质, 因此得到了广泛重视. 近年来, 在电化学条件下通过羰基和亚胺的烯丙基化反应来制备高烯丙醇和高烯丙胺也得到了越来越多的重视, 并取得了可喜的进展, 本文将重点对这方面的工作进行概述.

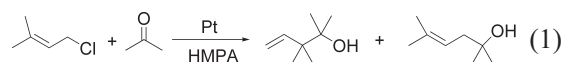
1 高烯丙醇的电化学合成研究

1.1 有机相中高烯丙醇的电化学合成研究

1) 烯丙基卤代烃为烯丙基化试剂

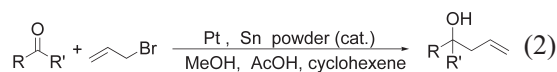
早期, 高烯丙醇的电化学合成方法均在有机相中进行, 通常使用烯丙基卤代烃为烯丙基化试剂. Tokuda 小组在这方面较早进行了较全面的研究工作. 1981 年^[7], 他们在六甲基磷酰胺溶剂中, 以铂分别为阳极和阴极对丙酮和烯丙基氯之间的反应进行了研究, 发现反应可以顺利进行并得到较好产率的高烯丙醇. 他们重点研究了在以不同电极(铂、锌、石墨和汞)为阴极, 以取代的烯丙基氯

代烃和丙酮进行烯丙基化反应, 发生 α -位进攻和 γ -位进攻的区域选择性(式 1).

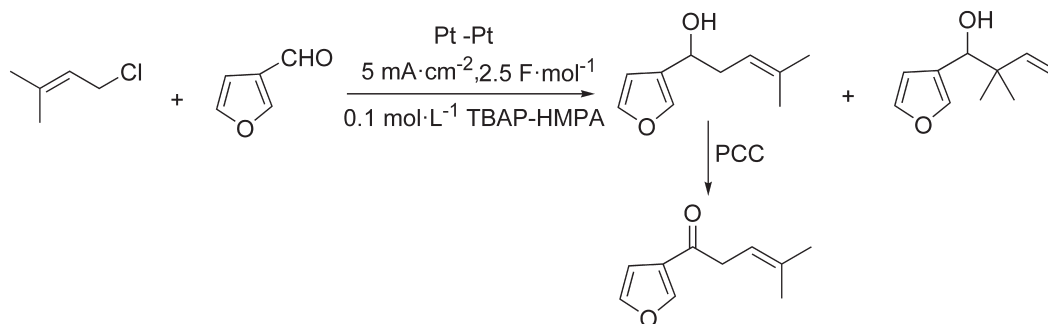


随后, 反应进一步扩展到其它的酮和醛类^[8]. Tokuda 小组发现, 在电化学条件下, 取代的烯丙基卤发生 α -位进攻和 γ -位进攻的区域选择性和传统有机合成条件下不同, 而且通过改变电流和阴极材料可以改变区域选择性的比例, 成功地两步合成了天然产物 Egomaketone(图 1). 之后, 在 1990 年^[9], 该小组利用金属钯掺杂的铂电极作为阴极, 以二甲基甲酰胺代替毒性较强的六甲基磷酰胺, 电化学合成高烯丙醇的产率明显地提高了.

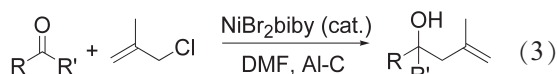
同期, 其他小组也对羰基的电化学烯丙基化反应开展了研究. 1984 年^[10], Torii 小组在甲醇溶剂中, 以铂为电极, 加入催化量的锡粉、醛和酮等羰基化合物顺利地进行了烯丙基化反应而得到高烯丙醇产物. 研究发现, 醋酸和环己烯等助剂的加入, 可以提高反应的产率(式 2). 他们提出, 反应过程中, 通过电极还原反应完成了锡的催化循环. 这些循环过程在后期的工作中得到了证实.



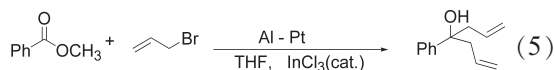
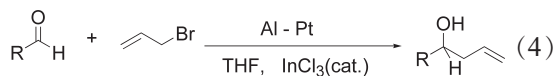
Sibille 小组以联吡啶镍络合物为催化剂^[11], 锌为牺牲阳极, 醛和酮的烯丙基化反应活性较高, 酮也可

图 1 Egomaketone 的合成^[8]Fig. 1 Synthesis of Egomaketone^[8]

以得到 80%~92% 的产率(式 3).

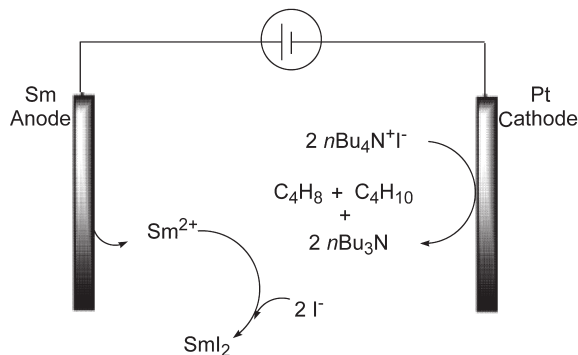


Hilt 等^[12]采用铝作为牺牲阳极,在四氢呋喃溶剂中研究了高烯丙醇的电化学合成.该体系中加入催化量的活性比较大的三氯化铟,使得该方法的底物适用性很广,醛和酮都可以发生烯丙基化反应得到高产率(式 4).甚至,在这类反应中相对惰性的酯也能发生相应的烯丙基化反应,可得双烯丙基醇(式 5).该小组对反应机理的研究表明,三氯化铟先在阴极还原成一氯化铟,然后一氯化铟作为催化剂作用于烯丙基化反应.

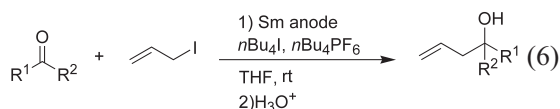


Atobe 小组^[13]报道了一种利用电化学微流反应技术合成高烯丙醇的方法,这是继 Tokuda 小组后的第二例成功利用电化学来实现区域选择性的控制.2011 年,Navarro 小组^[14]在自行设计的非常特殊的电解槽中开展了醛的烯丙基化反应的研究.他们将醛和烯丙基氯事先混合,然后滴入由石墨粉压制的阴极上进行了反应.虽然在阳极池中使用了氯化钾水溶液,他们认为反应是在阴极的无溶剂条件下进行的.如果将催化量的银或四丁基四氟硼酸铵和石墨粉一起压制入阴极再进行反应,产率可以明显提高.但是对于酮的反应,产率非常低.

Mellah 小组在 2012 年^[15]以钐棒为阳极,铂为阴极,在四氢呋喃中加入四丁基碘,发现电解可以产生二碘化钐(图 2),这是利用牺牲钐棒为阳极直接产生二碘化钐的方法的首次报道,与传统方法

图 2 二碘化钐的制备过程^[15]Fig. 2 Preparation of SmI_2 ^[15]

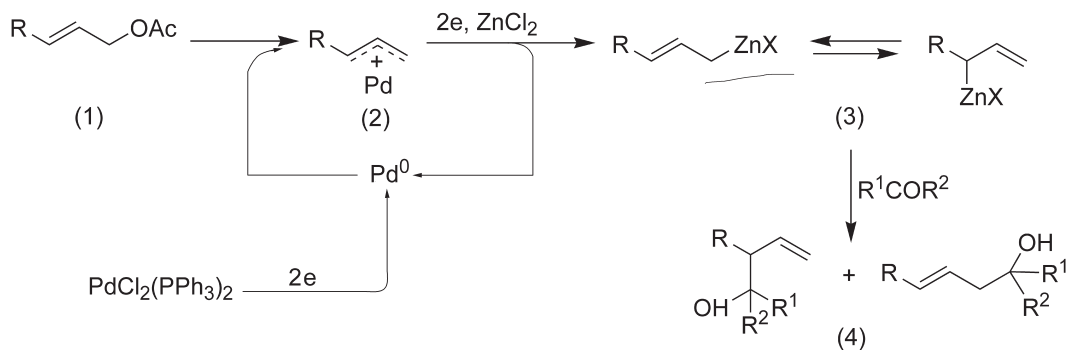
相比,可以使用较少的溶剂和得到性能更好的二碘化钐.若在体系中同时加入醛或酮等羰基化合物以及烯丙基碘,亲核加成反应可以进行并得到较好的高烯丙醇产率(式 6).



2) 乙酸烯丙酯作为烯丙基化试剂

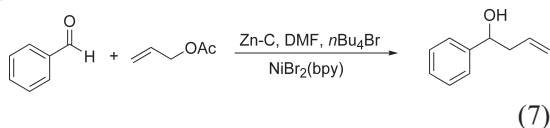
乙酸烯丙酯也能通过电化学方式产生烯丙基物种,从而发生烯丙基化反应.1989 年,Wang 等^[16]发现在阴极电解池中加入化学当量的氯化锌和催化量的 $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_2$,以乙酸烯丙酯和羰基化合物为原料,烯丙基化反应能顺利进行.初步推测可能的过程如下: Pd^{II} 被阴极还原成 Pd^0 ,乙酸烯丙酯与 Pd^0 经过氧化加成形成烯丙基钯中间体(2),然后烯丙基钯中间体(2)被阴极还原成 Pd^0 和烯丙基负离子,烯丙基负离子在氯化锌的作用下形成稳定的有机锌试剂,最后有机锌试剂和羰基化合物反应形成高烯丙醇化合物(图 3).

Zhang 等^[17]对以上有关推测的机理进行了进

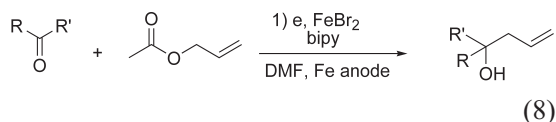
图3 Pd催化的反应机理(1)^[16]Fig. 3 Mechanism of the Pd catalyzed reaction (1)^[16]

一步研究,通过循环伏安等分析手段,对钯催化下,乙酸烯丙酯和羰基化合物通过电化学还原形成高烯丙基醇化物的反应机理进行了研究,提出了比较具体的过程,应该被阴极还原得到的活泼 Zn 才是把烯丙基钯中间体(2)还原成稳定的有机锌试剂的还原剂,而不是烯丙基钯中间体(2)直接通过阴极得电子获得烯丙基负离子(图4)。

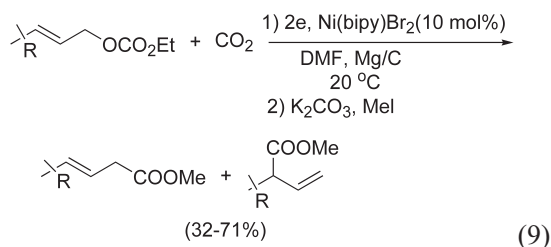
Durandetti 等^[18]发现在单池反应中,以联吡啶镍络合物为催化剂,锌为牺牲阳极,乙酸烯丙酯和羰基化合物能顺利地进行烯丙基化反应(式7)。他们认为, Ni^{II} 被阴极还原成 Ni⁰, 然后乙酸烯丙酯与 Ni⁰ 经过氧化加成形成烯丙基镍化合物, 烯丙基镍化合物和 Zn(II)物种进行金属交换形成有机锌, 最后有机锌试剂和羰基化合物反应形成高烯丙基醇化合物。其中烯丙基镍化合物和 Zn(II)物种进行金属交换是十分迅速的, 而且是反应化学选择性的关键。

图4 Pd催化的反应机理(2)^[17]Fig. 4 Mechanism of the Pd catalyzed reaction (2)^[17]

随后, Durandetti 等^[19]又发现用 FeBr₂ 做催化剂(式8), 铁为牺牲阳极, 乙酸烯丙酯和羰基化合物同样能顺利地进行烯丙基化反应。他们认为, Fe^I 和乙酸烯丙酯进行配合形成 Fe^I-乙酸烯丙酯中间体, 然后这个中间体可能转变成 π -烯丙基铁的化合物, 最后 π -烯丙基铁化合物和羰基化合物反应形成高烯丙基醇产物。

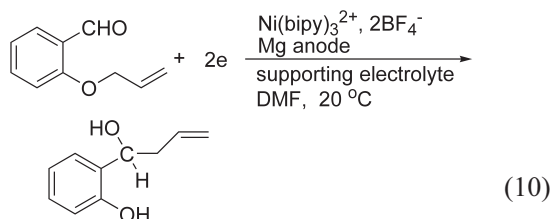


2011年, Duñach^[20]等在电化学条件进行了以 Ni(bipy)Br₂ 为催化剂(式9), 镁为牺牲阳极, 以乙酸烯丙酯和一大气压的 CO₂ 为原料, 成功地实现了乙酸烯丙酯的羧化反应。

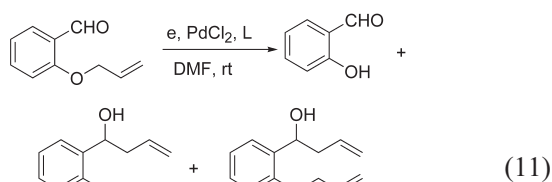


3) 丙烯基醚作为烯丙基化试剂

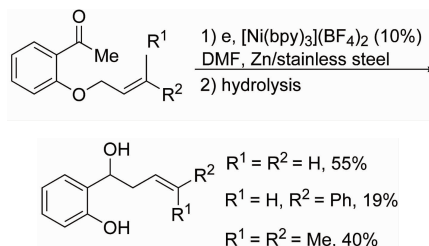
丙烯基醚也是电化学产生烯丙基物种的重要来源. 1997 年 Duñach 等^[21]在单池中以 $\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 为催化剂, 镁为牺牲阳极, 芳基烯丙基醚发生烯丙基碳氧键断裂, 所形成的烯丙基活性物种作用于羰基官能团形成高烯丙基醇产物(式 10).



紧接着, 他们以 Pd 为催化剂, 镁为牺牲阳极^[22], 发生类似反应得到高烯丙基醇产物(式 11).



随后, 他们发现当镁电极被锌电极取代后^[23], 反应活性更高, 甚至酯亦可以发生加成反应(式 12).



Cabrol-Bass、Duñach 和 Muller^[24]等则进一步证明, 在电化学条件以镍做催化剂, 芳基烯丙基醚发生分子内烯丙基断裂进攻羰基官能团形成高烯丙基醇产物. 反应的可能途径为: Ni^{II} 被阴极还原成 Ni^0 后插入到苯基烯丙基醚的 C-O 键中, 形成了 π -烯丙基-镍(II)中间体 2, 中间体 2 进一步迅速地反应使烯丙基转移到羰基官能上得到目标产物, 其中 Mg^{2+} 可能的作用是使中间体 4 发生 Mg-Ni, 使交换出的镍能参与接下来的循环(图 5).

以上报道的工作都是在有机溶剂中进行的. 其中二甲基甲酰胺、甲醇和四氢呋喃是常用的溶剂, Tokuda 小组还使用了毒性比较大的六甲基磷酰胺作为溶剂, 而且大多数反应需要在无水无氧环境下进行, 这些工作在操作和环保方面具有较大的局限性.

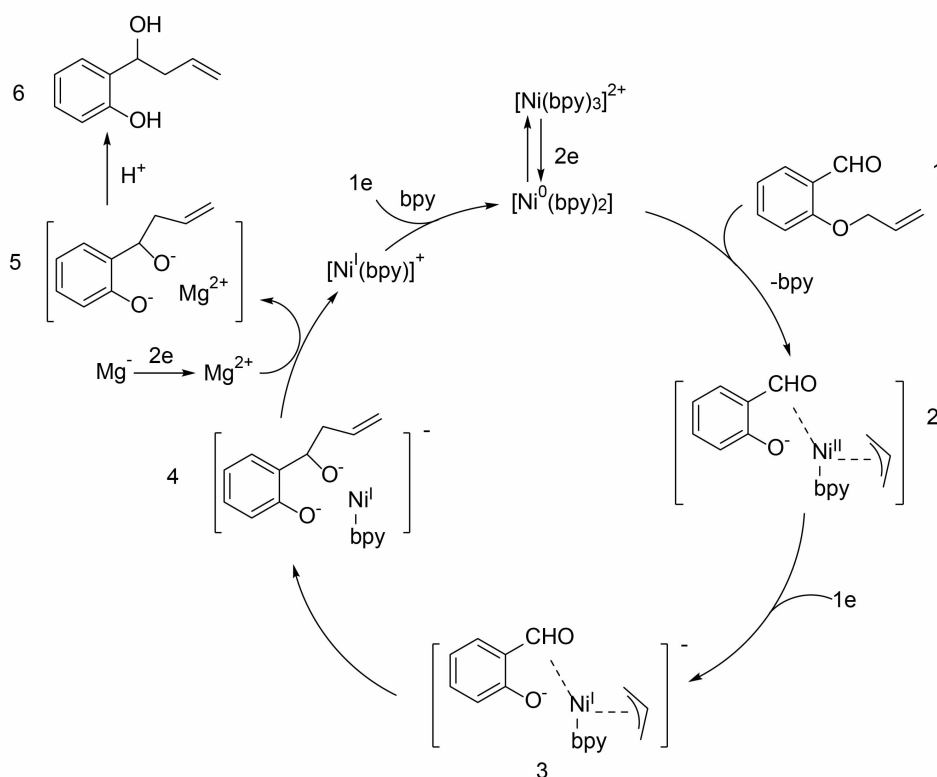


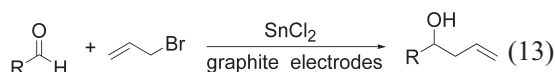
图 5 Ni 催化的反应机理^[24]

Fig. 5 Mechanism of the Ni catalyzed reaction^[24]

1.2 水相中高烯丙醇的电化学合成研究

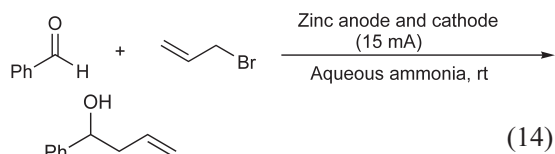
水相有机化学反应由于其操作简单,环境友好而引起了化学家的重视^[25-29].水相反应中一些含活泼氢的官能团的底物,往往可以直接发生反应而省去官能团的保护和去保护等合成步骤,而且水相反应在选择性方面有其独特的性质.因此,开展水相中的高烯丙醇电化学合成,拓展绿色化学的应用领域是非常重要的.

我国科学家在这个方面进行了开拓性的工作,并取得了可喜的进展.最早的水相中醛的电化学烯丙基化反应是在2005年由汪志勇等教授报道的^[30].在纯水溶剂中以二氯化锡作为促进剂,石墨为电极,反应得到了高产率的高烯丙醇.体系的二氯化锡水溶液可以多次循环使用(式13).



锌粉便宜且无毒性,被用于传统条件下的Barbier型烯丙基化反应,但由于锌粉不够活泼,该反应往往需要在酸性条件下进行.作者小组利用电化学技术,第一次完成了碱性条件下羰基的烯丙基化反应(式14)^[31].以锌片作为牺牲阳极,在氨水溶液中无需加电解质,含活泼氢的官能团比如羟基和羧酸根的醛也可以直接参与反应.图6是假设的机理:电解得到的锌离子与氨分子结合生成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n(\text{OH})_m^{(2-m)}$ 后在阴极还原成锌粉小颗粒,接着锌粉小颗粒参与了醛的烯丙基化反应.对锌

粉进行SEM分析表明,在氨水中电镀在阴极上的锌粉颗粒具有疏松的多孔网状结构(图7),因其表面积大,这种网状结构的锌粉具有非常高的活性,从而高效地促进了高烯丙醇的电化学合成.



上述反应因为需要消耗当量以上的金属锌,作者小组对此进行了优化.在自制的双池电解槽的阴极反应池中(式15),以氯化铵水溶液和四氢呋喃为混合溶剂,采用Nafion® 551阳离子交换膜在中间隔开阴阳两池,完成了锌催化的羰基的烯丙基化反应^[32],这是首次报道的使用催化量的锌金属完成的羰基烯丙基化反应(图8).值得一提的是,活性较低的酮也可以进行反应得到91%的高烯丙醇产物.



随后,汪志勇小组在利用成对电化学技术完成高烯丙醇的合成反应方面取得了一系列的进展^[33-34].开始,他们利用盐桥将2个单独的反应池连接,完成了从醇合成高烯丙基醇的设想(式16和式17).

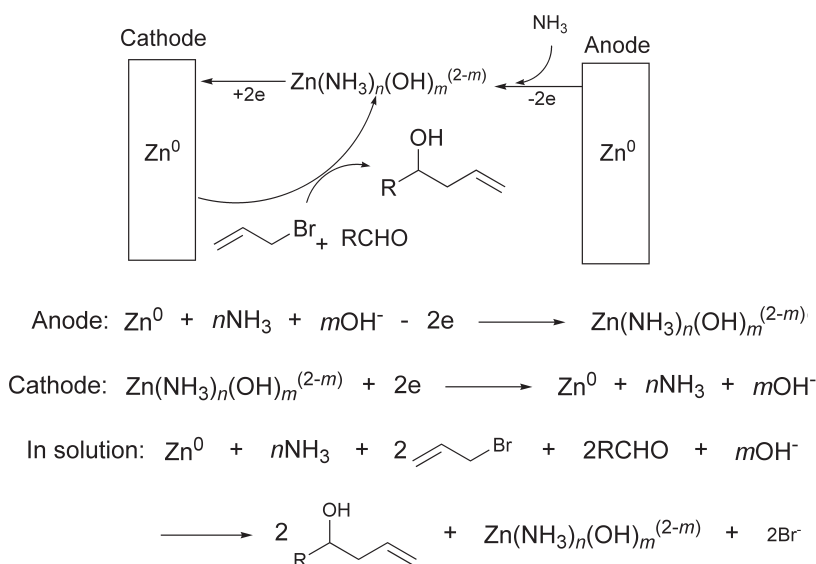
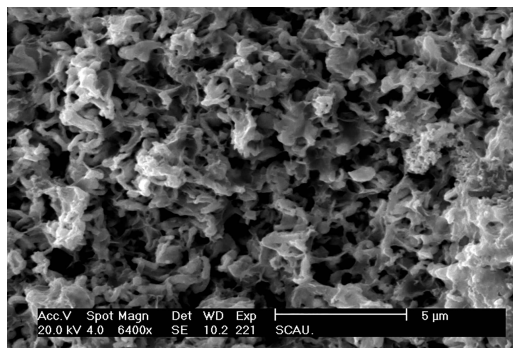
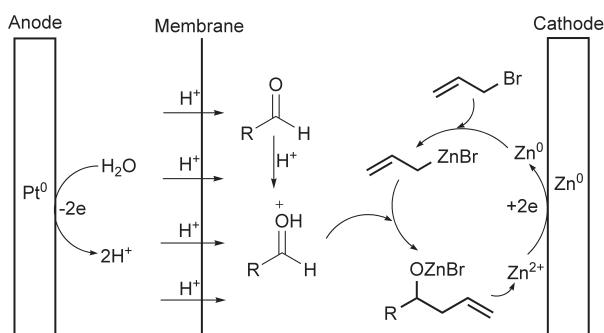
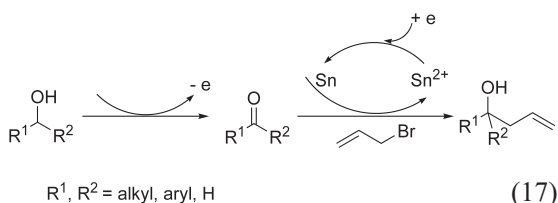
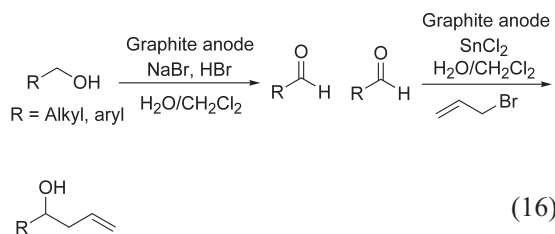
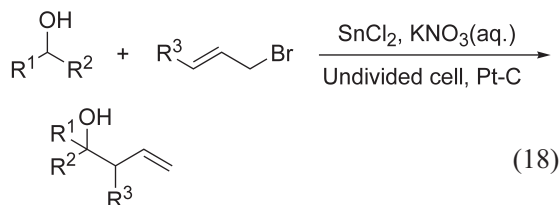


图6 氨水溶液中电化学反应机理^[31]

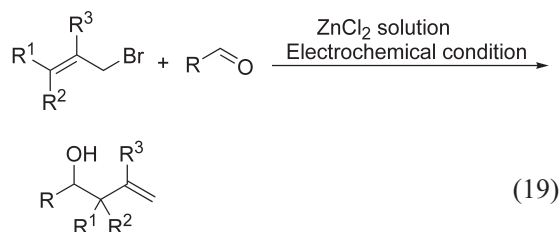
Fig. 6 Mechanism of the electrochemical synthesis in ammonia solution^[31]

图 7 锌粉的 SEM 照片^[31]Fig. 7 SEM image of Zn powder^[31]图 8 双池中锌催化的高烯丙醇的电合成^[32]Fig. 8 Electrosynthesis of homoallylic alcohol catalyzed by Zn in divided cell^[32]

以上两组工作因为需要盐桥连接反应池,电流效率低而且设备复杂.该小组经过进一步优化^[35],最后在单池中完成了“一锅煮”的反应(式 18).其中一级醇可以得到 90%以上的高烯丙醇产物,二级醇停留在氧化这一步,没有得到最终产物.由于反应中的阳极和阴极都被利用,这种方法的电流效率非常高.



最近, Roy 小组^[36]在水和四氢呋喃的混合溶剂中加入二氯化锌,以锌为牺牲阳极,醛的烯丙基化反应式(19).在阴极上镀出的锌粉在电镜中为丝状的纳米结构,促使反应进行,但产率偏低,最高不足 80%.

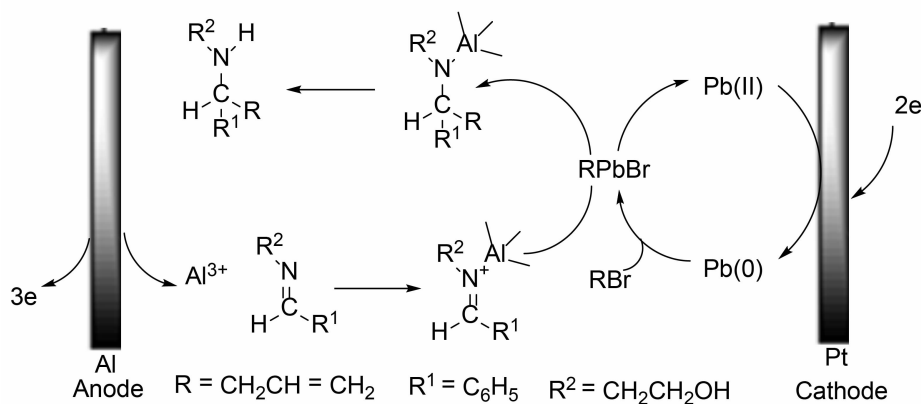
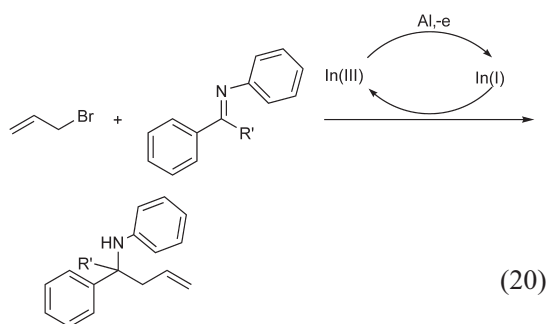


2 高烯丙胺的电合成研究进展

传统有机合成条件下通过亚胺的烯丙基化反应合成高烯丙胺的报道比较多,然而,大多数反应是在有机溶剂中进行的.已报道的水相中亚胺的烯丙基化反应局限于修饰过的亚胺,例如磺酰亚胺和亚磺酰亚胺,还有一些比较特殊的在水中比较稳定的亚胺.由于简单亚胺(即由芳基或脂肪醛与芳基或脂肪胺形成的亚胺)对水敏感及亲电性较低,其水相烯丙基化反应难以进行,传统合成方法至今未能实现该反应,而电化学技术给高烯丙胺的合成带来了新的机遇.

有关通过亚胺的电化学烯丙基化反应合成高烯丙胺的相对报道比较少.2002 年, Pillai 以铝为牺牲阳极,铂为阴极,在无水四氢呋喃溶剂中,进行催化量的 PbBr₂ 参与的亚胺的烯丙基化反应(图 9)^[37].他们以苯甲醛和 2-羟基乙胺生成的亚胺为模板底物进行了研究,产率可以达到 80%.他们认为,阳极产生的三溴化铝作为亲核反应的路易斯酸催化剂,阴极产生的零价态的铝与烯丙基溴作用形式活泼的金属有机物,然后与亚胺完成加成反应得到产物.文中对其它底物的适应性没有报道.

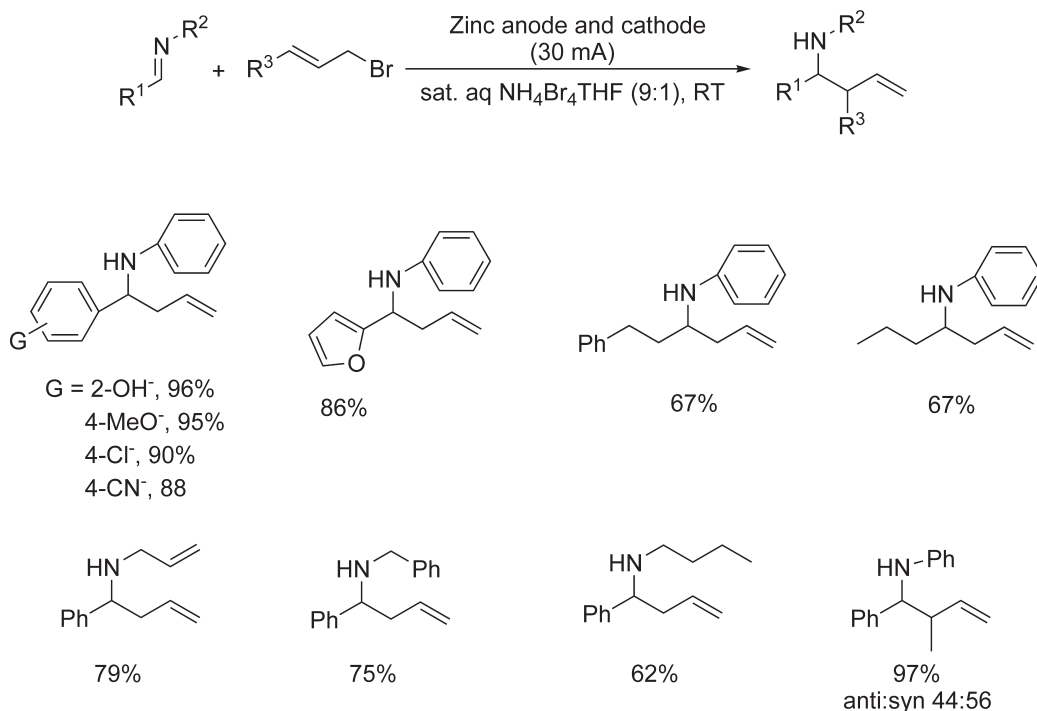
此后, Hilt^[38]在无水四氢呋喃中,以 Bu₄NBr 作为电解质,在 Pt-Al(阴-阳)电极体系中,以 InCl₃ 作为催化剂,通过铝还原三价的铟至一价的铟,从而催化亚胺的烯丙基化反应(式 20).该反应的底物范围以及体系对官能团的容忍度均有一定的限制.

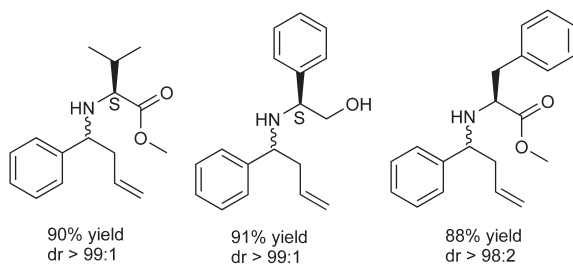
图 9 Ni 催化的高烯丙基胺的电合成^[37]Fig. 9 Electrosynthesis of homoallylic alcohol catalyzed by Ni^[37]

以上两例报道都是在有机溶剂中进行的.

2011 年^[39], 作者小组在水相中亚胺的烯丙基化反应取得了突破性进展. 借助于电化学技术, 完成了传统条件下无法实现的简单亚胺的烯丙基化反应. 单池中以锌- 锌为阴阳极, 饱和氯化铵水溶液和四氢呋喃混合溶剂(9:1), 在恒流条件下, 芳香族和脂肪族醛生成的亚胺都可以发生烯丙基化反应, 得到 97% 的高产率(图 10).

作者对反应的立体选择性也进行了研究, 表明手性亚胺可以引导高立体选择性反应(选择性从

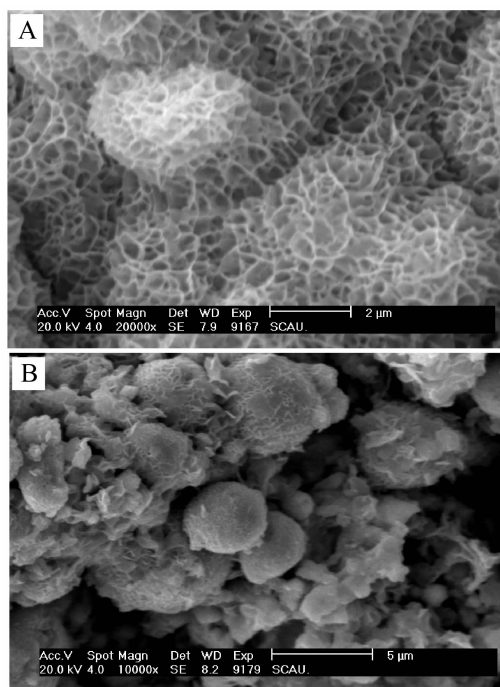
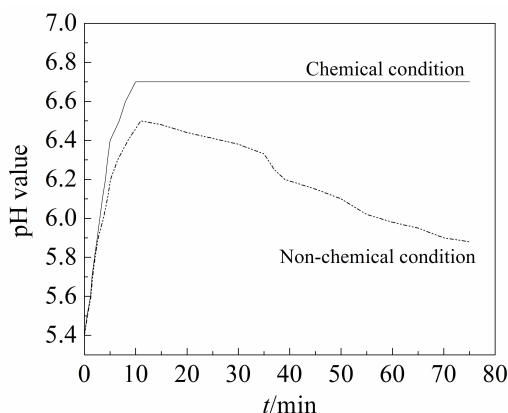
图 10 简单亚胺烯丙基化反应的底物扩展研究^[39]Fig. 10 Substrate extended studies in the allylation of simple imines^[39]

图 11 手性助剂引导的立体选择性合成^[39]Fig. 11 Chiral auxiliary induced stereoselective synthesis^[39]

98:2 到 > 99:1, 图 11). 电流大小改变后, 该方法也适用于苯基化反应、烷基化反应.

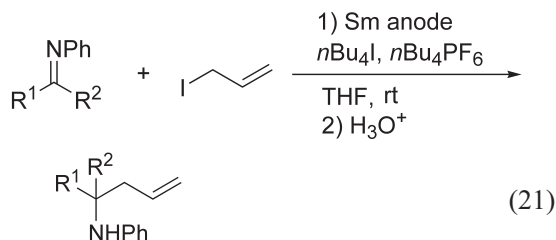
通过 XRD 和 SEM 等研究表明, 电解产生了一种具有三维空间的纳米结构的锌粉(图 12A). 这种锌粉由于具有很高的活性和具有较高的稳定性(不易团聚), 可高效地促进亚胺的烯丙基化反应. 研究发现锌的形貌对亚胺的烯丙基化反应活性有直接的影响, 例如普通商业锌粉的形貌表现为颗粒大, 表面不规则(图 12B), 而它参与的烯丙基化产率小于 10%.

另外, 阴极反应将体系中产生的质子不断还

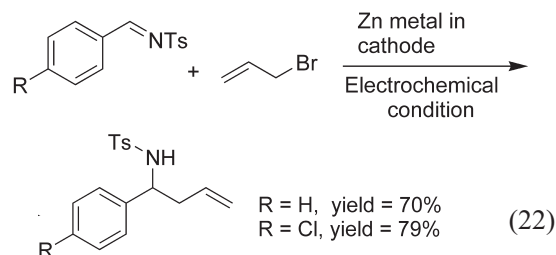
图 12 A. 三位空间纳米结构的锌粉的 SEM 照片; B. 商业锌粉的 SEM 照片^[39]Fig. 12 SEM images of Zn powder with 3D nano structure (A) and commercial Zn powder (B)^[39]图 13 反应过程中 pH 值随时间的变化曲线^[39]Fig. 13 pH as a function of time during the reaction process^[39]

原使得体系有效维持了接近中性的 pH 值, 使得原料不易分解. 相比在非电化学条件下, 体系的 pH 值不断降低, 不利于反应(图 13).

之后, Mellah 小组^[15]在电解钐棒得到二碘化钐的有机溶剂体系中也尝试了亚胺的烯丙基化反应(式 21), 尽管产率不高, 但这种现场获得二碘化钐用于参与烯丙基化反应仍不失为一种值得研究和发展的方法.



Roy 小组^[36]报道了在水相中的高烯丙醇的电合成的相同反应条件中磺酰亚胺的烯丙基化反应. 磺酰亚胺在水中具有比简单亚胺更高的稳定性, 所以该反应可以得到 70 ~ 79% 的产率(式 22).



3 总结和展望

羰基和亚胺类化合物的烯丙基化反应进行高烯丙醇和高烯丙胺的电合成领域已经取得了重要的进展, 特别是在水相的电化学烯丙基化反应, 我国科学家进行了开拓性工作并且取得了令人瞩目

的进展.同时,电化学合成在许多方面超越了传统的有机合成手段,比如部分烯丙基化反应的区域选择性可以控制;现场在阴极还原得到的金属活性高,可以提高反应效率,甚至实现在传统条件下无法完成的有机转换;利用电化学的阴极还原,可以将传统条件下需要当量以上金属的用量减少至催化量,甚至不需要任何金属就可以完成烯丙基化反应,充分体现电化学合成的绿色特性.未来发展需要在提高电流效率、扩大区域选择反应的底物范围以及利用手性催化剂进行手性合成等方面进行更加深入的研究.

参考文献(References):

- [1] Yamamoto Y, Asao N. Selective reactions using allylic metals[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(6): 2207-2293.
- [2] Yoshida J, Kataoka K, Horcajada R, et al. Modern strategies in electroorganic synthesis[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(7): 2265-2299.
- [3] Little R D, Moeller K D. Organic electrochemistry as a tool for synthesis. Umpolung reactions, reactive intermediates, and the design of new synthetic methods[J]. The Electrochemical Society-Interface, 2002, 11(4): 36-42.
- [4] Moeller K D. Synthetic applications of anodic electrochemistry[J]. Tetrahedron, 2000, 56(49): 9527-9554.
- [5] Frontana-Urbe B A, Little R D, Ibanez J G, et al. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry[J]. Green Chemistry, 2010, 12(12): 2099-2119.
- [6] Anastas P T, Kirchhoff M M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(9): 686-694.
- [7] Satoh S, Sugimoto H, Tokuda M. Regioselectivity in electrochemical additions of the allyl groups in substituted allyl halides to α, β -unsaturated esters or acetone[J]. Tetrahedron Letters, 1981, 22(20): 1895-1898.
- [8] Tokuda M, Satoh S, Sugimoto H. Regioselectivity in electrochemical allylation of carbonyl compounds. A synthesis of egomaketone by regioselective allylation[J]. Journal of Organic Chemistry, 1989, 54(23): 5608-5613.
- [9] Tokuda M, Uchida M, Katoh Y. et al. New efficient electrochemical allylation of aldehydes and ketones with a cadmium-modified electrode[J]. Chemistry Letters, 1990: 461-462.
- [10] Uneyama K, Matsuda H, Torri S. Grignard-type allylation of carbonyl compounds in methanol by the electrochemically recycled allyltin reagent[J]. Tetrahedron Letters, 1984, 25(52): 6017-6020.
- [11] Sibille S, d'Incan E, Leport. L. Electroreductive coupling of methallylchloride or methyl chloroacetate with carbonyl compounds catalyzed by nickel bipyridine complexes[J]. Tetrahedron Letters, 1987, 28(1): 55-58.
- [12] Hilt G, Smoko K. I. Electrochemical regeneration of low-valent indium(I) species as catalysts for C-C bond formations[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40(18), 3399-3402.
- [13] Amemiya F, Fuse K, Fuchigami T, et al. Chemoselective reaction system using a two inlet micro-flow reactor: Application to carbonyl allylation[J]. Chemical Communications, 2010, 46(16): 2730-2732.
- [14] Ronny F M S, Madalena C C A, Lothar W B, et al. Electrochemical allylation of aldehydes in a solvent-free cavity cell with a graphite powder cathode[J]. Green Chemistry, 2011, 13(5): 1118-1120.
- [15] Sahloul K, Sun L H, Requet A, et al. A samarium "soluble" anode: A new source of SmI_2 Reagent for electrosynthetic application[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(36): 11205-11209.
- [16] Qiu W M, Wang Z Q. Pd-catalysed reaction of allylic acetates with carbonyl compounds via electrochemical reduction[J]. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1989, 6: 356-357.
- [17] Zhang P P, Zhang W C, Zhang T F, et al. The mechanism of the palladium-catalysed reaction of allylic acetates with carbonyl compounds via electrochemical reduction[J]. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1991: 491-492.
- [18] Durandetti S, Sibille S, Périchon J. Electrochemical allylation of carbonyl compounds using nickel catalyst and zinc(II) species[J]. Journal of Organic Chemistry 1989, 54(9): 2198-2204.
- [19] Durandetti S, Meignie C, Périchon J. Iron-catalyzed electrochemical allylation of carbonyl compounds by allylic acetates[J]. Journal of Organic Chemistry, 2003, 68(8): 3121-3124.
- [20] Medeiros M J, Pintaric C, Olivero S, et al. Nickel-catalysed electrochemical carboxylation of allylic acetates and carbonates[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4384-4389.
- [21] France D, Olivero S, Duñach E. Intramolecular allyl transfer reactions catalyzed by electrogenerated nickel-bipyridine complexes: electrosynthesis of homoallylic alcohols[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(13): 2159-2164.
- [22] Franco D, Panyella D, Rocamora M, et al. Electrochemical cleavage of allyl aryl ethers and allylation of carbonyl compounds: Umpolung of allyl-palladium species[J]. Tetrahedron Letters, 1999, 40(31): 5685-5688.

- [23] Olivero S, Franco D, Clinet J C, et al. Electrochemical reduction of allyl ethers in the presence of nickel complexes: A review of synthetic applications[J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 2000, 65(6): 844-861.
- [24] Franco D, Wenger K, Antonczak S, et al. Intramolecular allyl transfer reaction from allyl ether to aldehyde groups: Experimental and theoretical studies[J]. Chemistry-A European Journal, 2002, 8(3): 664-672.
- [25] Li C J, Chan T. Comprehensive organic reaction in aqueous media[M]. New York, 1997.
- [26] Li C J. Aqueous barbier-grignard type reaction: Scope, mechanism, and synthetic applications[J]. Tetrahedron, 1996, 52(16): 5643-5668.
- [27] Li C J. Organic reactions in aqueous media-with a focus on carbon-carbon bond formation[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(6): 2023-2035.
- [28] Lubineau A, Auge J, Queneau Y. Water-promoted organic reactions[J]. Synthesis-Stuttgart, 1994, 8: 741-760.
- [29] Li C J. Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon-carbon bond formations: A decade update[J]. Chemical Reviews, 2005, 105(8): 3095-3166.
- [30] Zha Z G, Hui A, Zhou Y, et al. A recyclable electrochemical allylation in water[J]. Organic Letters, 2005, 7(10): 1903-1905.
- [31] Huang J M, Dong Y. Zn-mediated electrochemical allylation of aldehydes in aqueous ammonia[J]. Chemical Communications, 2009, 26: 3943-3945.
- [32] Huang J M, Ren H R. Electrochemical allylation of carbonyl compounds in aqueous electrolyte catalyzed by zinc[J]. Chemical Communications, 2010, 46(13): 2286-2288.
- [33] Zhang L, Zha Z G, Wang Z Y, et al. Aqueous electro-synthesis of carbonyl compounds and the corresponding homoallylic alcohols in a divided cell[J]. Tetrahedron Letters, 2010, 51(10): 1426-1429.
- [34] Zhang L, Zha Z G, Wang Z Y. An efficient electrochemical method for the paired synthesis of carbonyl compounds and homoallylic alcohols in a simple home-made cell[J]. Synlett, 2010, 41(50): 1915-1918.
- [35] Li Z, Zha Z G, Zhang Z L, et al. An electrochemical tandem reaction: One-pot synthesis of homoallylic alcohols from alcohols in aqueous media[J]. Chemical Communications, 2010, 46(13): 7196-7198.
- [36] Sinha A K, Mondal B, Kundu M, et al. Recyclable electrochemical allylation in aqueous ZnCl₂ medium: Synthesis and reactivity of a wire-shaped nano zinc architecture [J]. Organic Chemistry Frontiers, 2014, 1(11): 1270-1275.
- [37] Khan F N, Jayakumar R, Pillai C N. Electrochemical reductive allylation of N-benzylideneethanolamine[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(38): 6807-6809.
- [38] Hilt G, Smoko K I. Indium-catalyzed allylation of imines with electrochemically assisted catalyst regeneration [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(8): 1437-1439.
- [39] Huang J M, Wang X X, Dong Y. Electrochemical allylation reactions of simple imines in aqueous solution mediated by nanoscale zinc architecture[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(4): 924-927.

Electrochemical Syntheses of Homoallylic Alcohols and Homoallylic Amines

ZHONG Wei-qiang, LIANG Xiang-hui, HUANG Jing-mei*

(Key Laboratory of Functional Molecular Engineering of Guangdong Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China)

Abstract: Electrochemical technique has been widely applied in the organic synthesis. This review focuses on the electrochemical syntheses of homoallylic alcohols and homoallylic amines from the allylation of carbonyl compounds and imines. This method has been developed impressively, especially in the field of electrochemical allylation with a green solvent of aqueous media. Improvements in the efficiency of the electricity, regio-selectivity and chiral synthesis are expected.

Key words: electrochemical synthesis; homoallylic alcohols; homoallylic amines; allylation