

Э. Лукевиц, О. А. Пудова

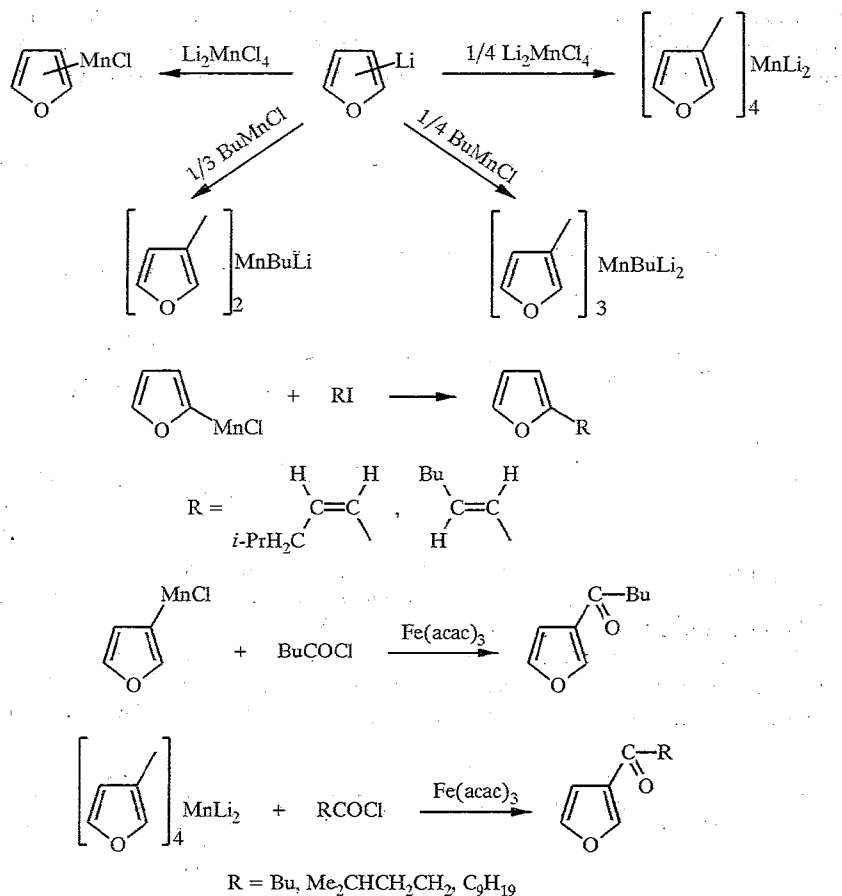
ФУРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ

(ОБЗОР)

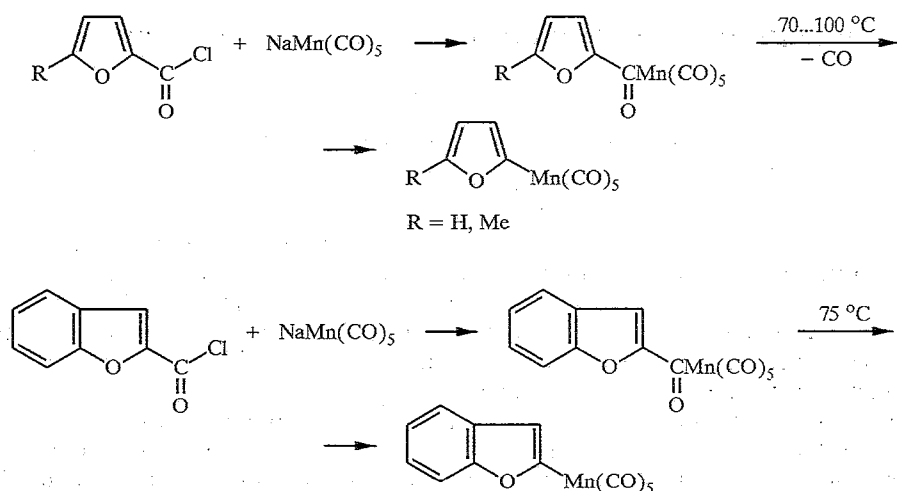
Обобщены методы синтеза и химические свойства фурановых производных марганца.

В ряду металлов VII группы фурановые производные получены лишь для марганца, причем исследования в этой области весьма ограничены [1—10].

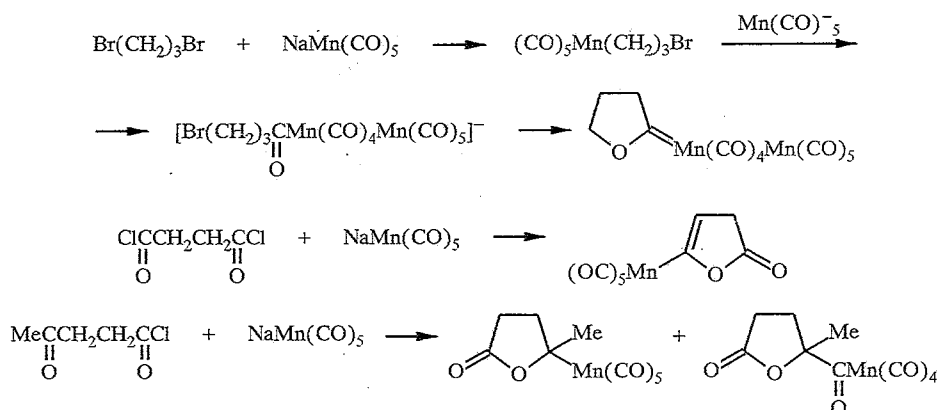
2-Фурил- [1] и 3-фурилмарганецхлорид [2, 3] получают *in situ* из соответствующего литиевого производного фурана и Li_2MnCl_4 при температуре -10°C (2-фурилмарганецхлорид) и -80°C (3-изомер) в тетрагидрофуране. При соотношении 3-фуриллития и Li_2MnCl_4 4 : 1 образуется дилитийтетра(3-фурил)манганат. С бутилмарганецхлоридом 3-фуриллитий при -80°C в тетрагидрофуране дает в зависимости от соотношения реагентов литийди(3-фурил)бутилманганат и дилитийтри(3-фурил)бутилманганат [2]. Эти соединения реагируют с йодалкенами [1] и хлорангидридами кислот [2, 3], выход алкенилфуранов и фурилкетонов по этому методу высок и достигает 83...93%.



Атом хлора в хлорангидах пирозлиевой [4], 5-метилпирозлиевой [5] и 2-бензофуранкарбоновой кислот [5] легко и с высоким выходом замещается на пентакарбонилмарганцевую группу при обработке натрийпентакарбонилмарганцем. Нагревание полученных соединений при 70...100 °С вызывает декарбонилирование и образование фурилмарганцепентакарбониллов.

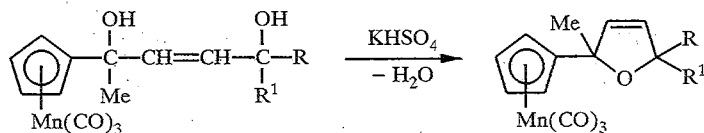


Для синтеза тетрагидрофурановых производных марганца проведена циклизация 1,3-дибромпропана [6], дихлорангида янтарной кислоты [7] и хлорангида γ -оксвалериановой кислоты [8] под действием натрийпентакарбонилмарганца. Образование биядерного комплекса марганца в реакции с дибромпропаном можно объяснить атакой аниона Mn(CO)_5^- промежуточного алкилмарганцевого соединения и последующим замыканием цикла [6].

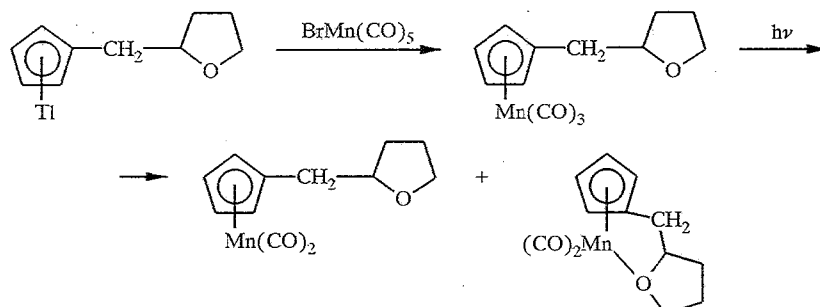


При циклизации хлорангида γ -оксвалериановой кислоты образуется смесь двух лактонов, один из которых является продуктом внедрения карбонильной группы по σ -связи $\text{Mn}-\text{C}$ [8].

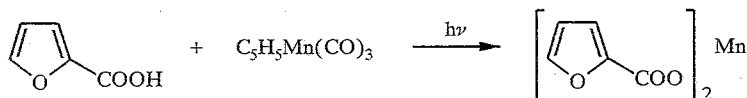
Цимантреносодержащие бут-2-ен-1,4-диолы легко дегидратируются в присутствии дегидратирующих агентов (KHSO_4) в производные 2,5-дигидрофурана с цимантреновой группой в положении 2 (выход 74...83%) [9].



Замещение атома таллия в тетрагидрофурилциклопентадиенилталлии на марганец происходит при действии пентакарбонилмарганецбромид. При низкотемпературном фотолизе полученного комплекса марганца, по данным матричных ИК спектров, при 77 К наблюдается частичное декарбонилирование и образование двух изомерных продуктов, в одном из которых атом марганца координирован с кислородом тетрагидрофуранового кольца [10].



Дифуранкарбоксилат марганца получен с выходом 76% в реакции циклопентадиенилтрикарбонилмарганца с пироксизеной кислотой при УФ облучении [11].



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаткин А. Н., Романова Т. Ю., Цыпышев О. Ю., Толстиков Г. А. // Металлоорг. хим. — 1992. — Т. 5. — С. 870.
2. Cahies G., Chavant P.-Y., Metais E. // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33. — P. 5245.
3. Cahiez G., Chavant P.-Y., Metais E. // Eight IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis. — 1995. — Santa Barbara, USA. — P. 94.
4. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е. // Изв. АН СССР. Сер.хим. — 1964. — № 7. — С. 1356.
5. Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — № 12. — С. 2247.
6. Casey C. P., Anderson R. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 93. — P. 3554.
7. Craighanzel C. S., Herman L. G. // J. Organomet. Chem. — 1968. — Vol. 15. — P. 397.
8. Booth B. L., Gardner M., Haszeldine R. N. // J. Chem. Soc. Dalton. — 1975. — N 18. — P. 1863.
9. Асатиани Л. П., Гвердцители И. М. // Сообщ. АН ГрузССР. — 1977. — Т. 87. — С. 369.
10. Bitterwolf T. E., Lott K. A., Rest F. J. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 408. — P. 137.
11. Калинин В. Т., Пасынский А. А., Ларин Г. М., Новоторцев В. М., Кузьмичева О. Н., Иванова Е. Б. // ДАН. — 1973. — Т. 213. — С. 844.