

УДК 542.957:547.257.1

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МАРГАНЦА(II)
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 1992 г. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстиков Г.А.

Обобщены литературные данные по использованию органических соединений Mn(II) в качестве реагентов для органического синтеза. Рассмотрены методы их получения и применение в реакциях ацил-, алкенил-, аллилдеметаллирования, 1,2- и 1,4-присоединения к карбонильным субстратам. Обсуждаются реакции производных марганца со связью Mn—Si и Mn—Sn.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	978
II. Получение, стабильность и строение органических соединений Mn(II)	979
III. Реакции органических соединений Mn(II)	980
IV. Реакции производных марганца со связью Mn—Si и Mn—Sn	996
V. Заключение	998

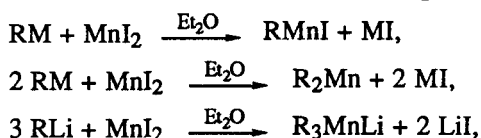
I. ВВЕДЕНИЕ

Впервые синтез органических производных Mn(II) со связью металл—углерод был осуществлен в 1937 г. Гилманом с сотр. [1]. Было найдено, что при взаимодействии MnI_2 с 1 или 2 экв. $PhMgI$ образуются красно-коричневые растворы комплексов $PhMnI$ и Ph_2Mn . Несмотря на интенсивное развитие в последующие годы химии марганец-органических соединений, содержащих карбонильные лиганды [2, 3], за период с 1937 по 1976 гг. опубликовано лишь несколько работ, посвященных получению и свойствам производных типа $RMnI$, R_2Mn и R_3MnLi ($R = Alk, Ar$) [4—10]. Основной причиной этого является весьма низкая стабильность указанных комплексов, существующих (за редким исключением) только в виде растворов в эфире или ТГФ, часто при низких температурах и ограниченное время. Тем не менее с 1976 г. благодаря работам Норманта с сотр. [11—13] получило развитие направление, связанное с использованием органических производных Mn(II) в качестве эффективных реагентов для образования новой связи углерод—углерод. Были разработаны методы получения разнообразных алкил-, алкенил-, арил- и алкинилмарганецгалогенидов, соответствующих диорганопроизводных, а также триорганоманганатов лития и магния без выделения их в индивидуальном состоянии. Несмотря на отсутствие исчерпывающей информации о структуре реагентов (формулы $RMnX$, R_2Mn , R_3MnLi и R_3MnMgX отражают лишь соотношение исходных соединений), их применение во многих случаях оказалось весьма успешным [14].

Ниже рассмотрены основные направления использования производных Mn(II) со связью Mn—C, а также Mn—Si и Mn—Sn в синтетической органической химии.

II. ПОЛУЧЕНИЕ, СТАБИЛЬНОСТЬ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Mn(II)

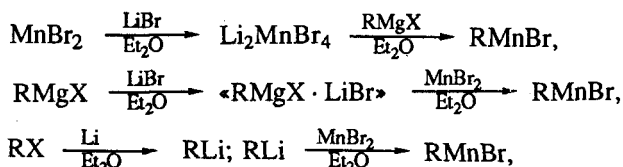
Наиболее общим методом получения органических соединений Mn(II) в эфире является взаимодействие RLi или RMgX с MnI₂ при 0—20°C (R = *n*-алкил, алкенил, арил, алкинил) или при -30÷-50°C (R = *втор*-, *трет*-алкил) [14, 15]. В зависимости от соотношения RLi (RMgX) и MnI₂ получают комплексы типа RMnI или R₃MnLi. Следует отметить, что в Et₂O обработка MnI₂ 3 экв. RmgX не приводит к образованию соответствующих триорганоманганатов R₃MnMgX. Синтез диорганопроизводных R₂Mn во всех случаях проводят при температуре, не превышающей -30°C.



M = Li, MgCl, MgBr, MgI.

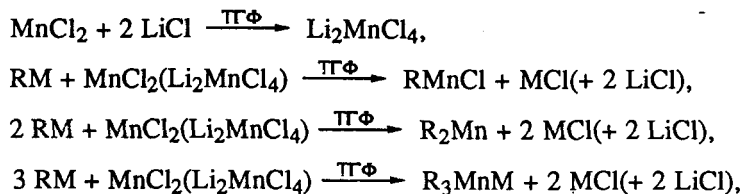
Полученные реагенты представляют собой суспензию или гомогенный раствор красно-коричневого, а иногда, при R = CH₂=CH, Ar, — зеленого цвета. Они весьма чувствительны к действию кислорода и влаги воздуха.

Применение вместо MnI₂ более доступных MnCl₂ и MnBr₂ является менее эффективным вследствие их низкой растворимости в Et₂O [14]. Синтезировать органические соединения Mn(II) из MnBr₂ в эфире удастся, если заменить практически нерастворимый дибромид растворимым комплексом Li₂MnBr₄, приготовленным обработкой MnBr₂ эфирным раствором LiBr (последний получен из металлического лития и Br₂ в Et₂O) [16]. Можно также использовать заранее полученные комплексы реагентов Гриньяра с LiBr или эфирные растворы литийорганических соединений, содержащих галогениды лития.



X = Cl, Br.

Для синтеза органических производных Mn(II) в ТГФ наиболее оптимальным является применение доступного MnCl₂ или его растворимого комплекса Li₂MnCl₄ в сочетании с 1—3 экв. RLi или RMgX (R — алкил, алкенил, арил, алкинил) [14]. Реакции осуществляются при 20°C и в большинстве случаев приводят к образованию гомогенных желтых или коричневых растворов производных RMnCl, R₂Mn или R₃MnM (M = Li, MgX). Отметим, что в ТГФ (в отличие от Et₂O) все три типа комплексов могут быть синтезированы при использовании реагентов Гриньяра.



M = Li, MgCl, MgBr, MgI.

Стабильность марганецорганических соединений определяется типом комплекса, природой органического фрагмента и растворителя. Наибольшей стабильностью обладают триорганоманганаты R₃MnM (M = Li, MgX); при переходе к комплексам

RMnX, и особенно к R₂Mn, термическая устойчивость реагентов заметно понижается [14]. Так, если для Bu₃MnLi в Et₂O температура начала разложения превышает 35°C, то для BuMnI и Bu₂Mn она составляет 20 и -30°C.

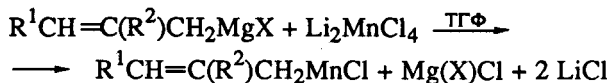
Стабильность производных Mn(II) со связью Mn—C зависит главным образом от легкости β-элиминирования, определяемой наличием алкильных β-водородных атомов [9, 10, 14, 17]. Было найдено, что устойчивость комплексов RMnX и R₂Mn возрастает в следующем ряду R: *трет*-алкил < *втор*-алкил < *н*-алкил < метил, алкенил, арил [14]. Так, для соединений RMnI в Et₂O температура начала разложения составляет:

R	<i>трет</i> -Bu	<i>изо</i> -Pr	<i>н</i> -Bu	Me, Ph, Me ₂ C=CH
T, °C	-35	-30	20	> 35

Образование гидридных интермедиатов в ходе разложения марганцевых реагентов подтверждается выделением продуктов гидрирования, вводимых в реакционную смесь ненасыщенных углеводородов [10, 18].

При переходе от эфира к ТГФ наблюдается заметное увеличение стабильности органических соединений Mn(II), что связано, по-видимому, с более прочной координацией [14, 15]. В ТГФ комплексы *трет*-BuMnCl, *изо*-PrMnCl, *н*-BuMnCl и PhMnCl не подвергаются заметному разложению даже при 66°C. Аналогичный эффект может быть вызван и некоторыми другими донорными лигандами. Так, добавление 5 экв. ДМФ к раствору *изо*-PrMnI в Et₂O повышает температуру разложения комплекса с -30 до 35°C.

Аллильные производные марганца типа RMnCl могут быть получены взаимодействием аллильных реагентов Гриньяра с Li₂MnCl₄ в ТГФ при -78°C [19]. По сравнению с рассмотренными выше алкильными, алкенильными, арильными и алкинильными σ-комплексами аллилмарганецгалогениды значительно менее стабильны. Их разложение с образованием смеси региоизомерных 1,5-диенов происходит уже при -78°C.



R¹, R² = H, Alk; X = Cl, Br.

(Прямой синтез аллильных соединений Mn(II) из металлического марганца и аллилгалогенидов описан в разделе III.3.)

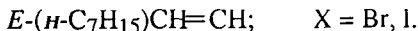
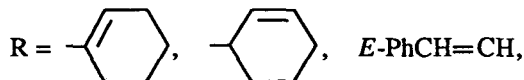
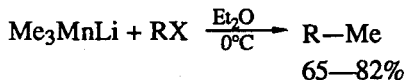
Известно лишь несколько примеров, когда органические производные Mn(II) были выделены в индивидуальном состоянии. Для (Me₂PhCCH₂)₂Mn, (Me₃SiCH₂)₂Mn и (Me₃CCH₂)₂Mn методом рентгеноструктурного анализа доказано существование молекулярных ассоциатов (димера, тетрамера и полимеров) [20]. Межмолекулярное взаимодействие осуществляется посредством мостиковых связей между атомами Mn и CH₂-группами, что подтверждается сдвигом соответствующих полос поглощения в ИК-спектре. Элементный анализ выделенных Me₂Mn и Ph₂Mn показал, что они существуют в виде ассоциатов с солями Mg [20]. При попытке выделить Me₃MnLi было получено соединение, состав которого отвечает формуле Li₂MnMe₄ · 0,5Et₂O [20].

III. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Mn(II)

1. Алкенил- и аллилдеметаллирование

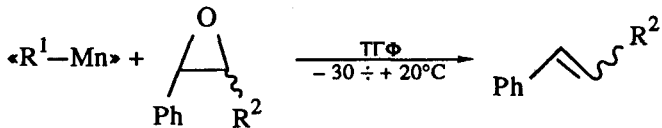
Первые попытки использования органических соединений Mn(II) в реакциях кросс-сочетания в целом не дали положительных результатов. В отличие от литийдиалкилкупратов [21, 22] алкильные производные марганца типа R₃MnLi и R₂Mn при взаимодействии с алкилгалогенидами дают продукты кросс-сочетания с выходом не более 10% [23]. Реакции с участием алкенил- и аллилгалогенидов (бромидов и иодидов)

протекают относительно гладко лишь в случае наиболее стабильного Me_3MnLi .



Основными побочными процессами являются восстановление субстратов RX до «димерных» продуктов R_2 и (при наличии в молекуле реагента β -атомов водорода) образование продуктов дегалогенирования RH .

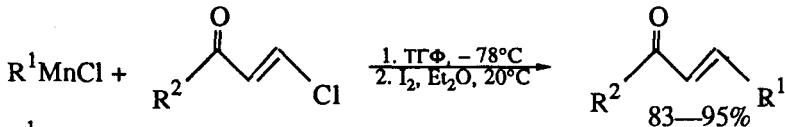
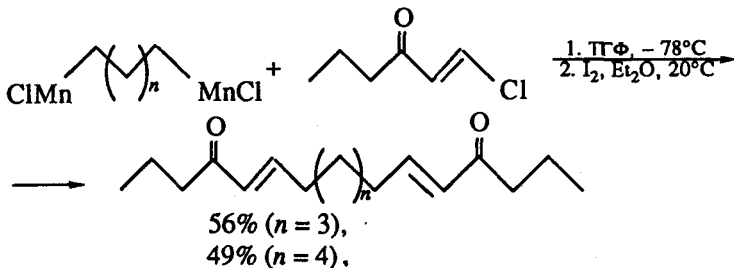
Комплексы MeMnCl и Bu_3MnLi могут быть использованы для дезоксигенирования эпоксидов [24]. Реакции протекают селективно в мягких условиях и приводят к *транс*-олефинам при использовании как *цис*-, так и *транс*-оксиранов.



R ¹	R ²	Выход олефина, %
Me	H	63
Bu	<i>E</i> -Ph	66 (<i>E</i> : <i>Z</i> = 100:0)
Bu	<i>Z</i> -Ph	59 (<i>E</i> : <i>Z</i> = 90:10).

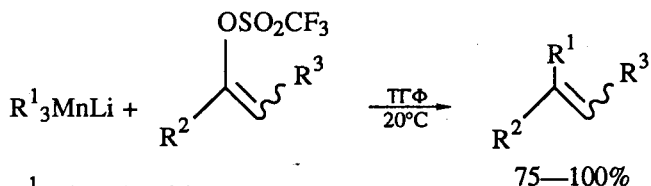
Дальнейшее изучение реакций кросс-сочетания с участием марганецорганических соединений привело к разработке эффективных методов синтеза продуктов алкил- и аллилдеметаллирования.

Алкильные производные марганца RMnCl реагируют с β -хлорвинилкетонами, образуя с высоким выходом соответствующие β -алкилзамещенные α , β -непредельные кетоны в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров; *цис*-изомерные еноны легко изомеризуются в присутствии следовых количеств I_2 [25, 26]. Димарганцевые производные в тех же условиях дают в качестве основного продукта непредельные дикетоны. Следует отметить, что замещение галогена на фрагмент алкильного типа при использовании органокупратных комплексов протекает гладко лишь в случае циклических β -хлор- α , β -енонов [27, 28].


$$R^1 = \text{Me, Bu, изо-Bu, втор-Bu, цикло-C}_6\text{H}_{11};$$
$$R^2 = \text{Pr, Ph};$$


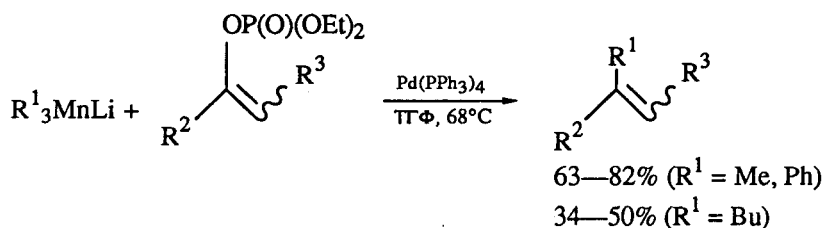
Образование продуктов алкенилдеметаллирования наблюдается в реакциях

Ph_3MnLi и триалкилманганатов с енолфосфатами и енолтрифлатами [29]. В отличие от енолтрифлатов енолфосфаты реагируют только в присутствии палладиевого катализатора (10 мол. % $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$); при переходе от Me_3MnLi и Ph_3MnLi к Bu_3MnLi выход продуктов кросс-сочетания понижается вследствие побочных процессов восстановления.



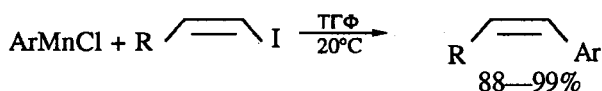
$\text{R}^1 = \text{Me, Bu, Ph};$

$\text{R}^2 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^2, \text{R}^3 = n\text{-C}_5\text{H}_{11};$



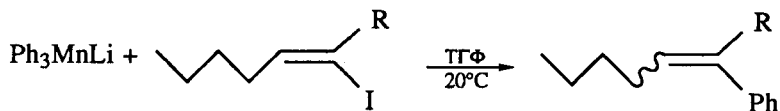
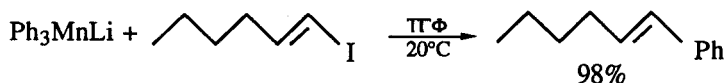
$\text{R}^1 = \text{Me, Bu, Ph}; \text{R}^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{R}^3 = \text{Bu}; \text{R}^2\text{—R}^3 = \text{—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—}$

Кросс-сочетание арилмарганцевых соединений с алкенилиодидами представляет собой удобный и эффективный метод синтеза различных замещенных стиролов [30]. Было найдено, что взаимодействие реагентов типа ArMnCl и Ar_3MnLi с субстратами, содержащими 1,2-дизамещенную двойную связь, сопровождается полным сохранением ее геометрии. В случае менее реакционноспособных трехзамещенных иодидов высокий выход продуктов алкенилдеметаллирования достигается только при использовании «ат»-комплексов Ar_3MnLi ; реакции приводят к образованию смеси стереоизомеров.



$\text{Ar} = \text{Ph, } p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4,$

$p\text{-BrC}_6\text{H}_4, \alpha\text{-нафтил}; \text{R} = \text{Bu, } \text{изо-Bu}.$

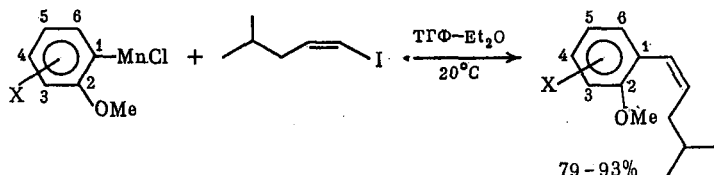


68% ($\text{R} = \text{Bu}, E : Z = 38 : 62$)

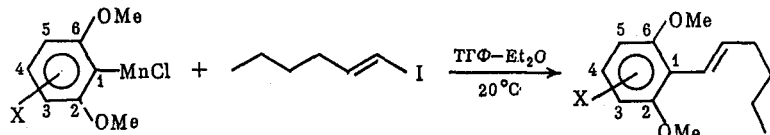
58% ($\text{R} = \text{SiMe}_3, E : Z = 88 : 12$)

Наряду с $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{MnCl}$ в кросс-сочетание с алкенилиодидами были введены арильные орто-О-замещенные σ -комплексы марганца [31]. Поскольку соответствующие литиевые реагенты легко могут быть получены орто-литированием простых эфиров ди- и триоксибензолов [32], совокупность стадий литирования, переметаллирования и кросс-сочетания является удобным методом введения алкенильного

фрагмента в ароматические полиоксисоединения.



X = 3-OMe, 5-OMe, 6-OMe

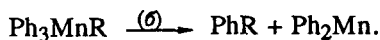
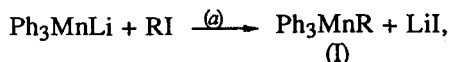


88% (X = 3-OMe),

60% (X = 4-OMe)

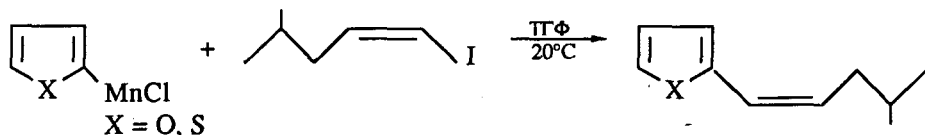
Следует отметить, что кросс-сочетание арилмарганцевых соединений с алкенилиодидами в отличие от аналогичных реакций с участием производных Li [33], Mg [34], Zn [35], Al [36] и ряда других металлов протекает в отсутствие катализатора — комплексов Pd или Ni. Соответствующие медьорганические реагенты взаимодействуют с алкенилиодидами без катализатора, но в гораздо более жестких условиях [37].

Механизм алкенилдеметаллирования, по-видимому, включает стадии окислительного присоединения (а) (образуется интермедиат (I), содержащий четырехвалентный марганец) и восстановительного элиминирования (б) [30, 38].

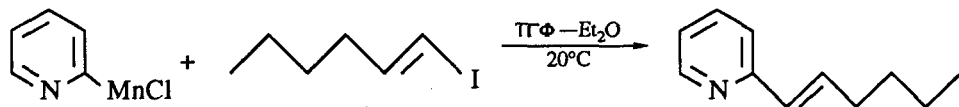


В пользу приведенной схемы свидетельствует тот факт, что в ряде случаев выход продуктов кросс-сочетания продолжает возрастать после полного исчезновения исходных алкенильных субстратов, что можно объяснить большей скоростью стадии (а) по сравнению со стадией (б). Кроме того, становится понятным образование в тех же реакциях (в результате гидролиза комплекса (I)) продуктов дегалогенирования RН, выход которых падает по мере накопления соединений RPh [30].

Марганецорганические производные фурана, тиофена, пиридина и N-метилиндола при действии алкенилиодидов дают соответствующие α-алкенилзамещенные O-, S- и N-содержащие гетероциклы с высоким выходом и полным сохранением конфигурации двойной связи [39].



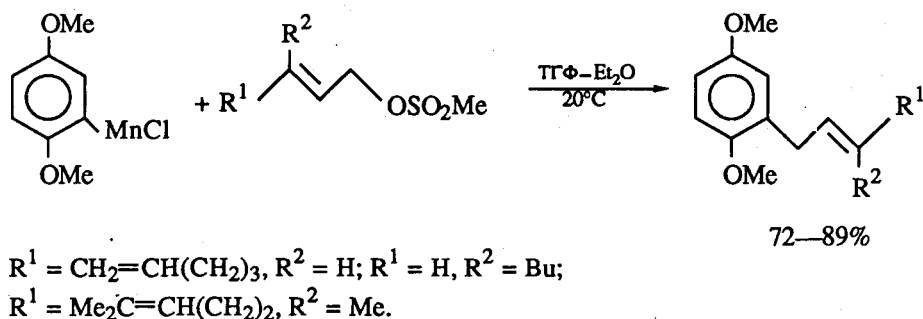
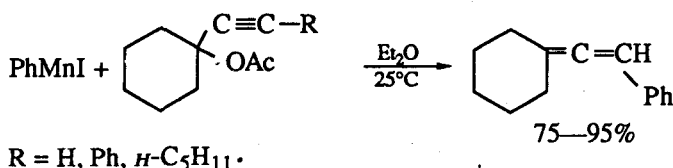
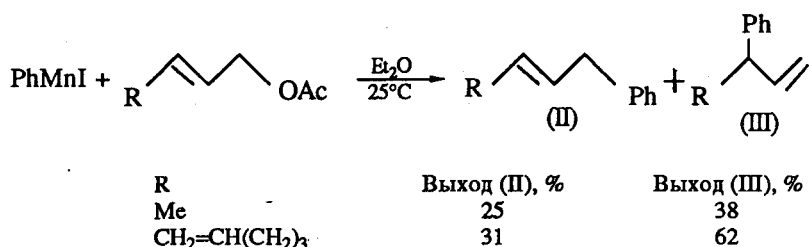
> 90%



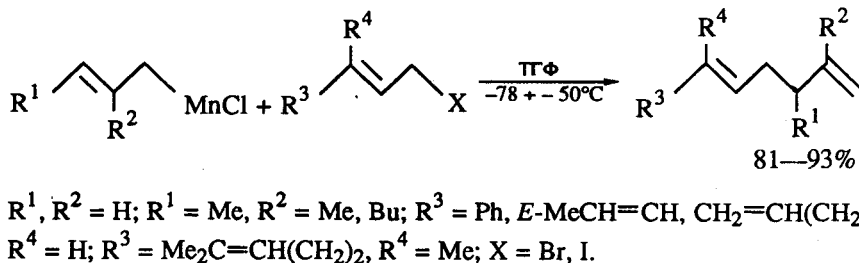
66%

Реакции PhMnI с аллил- и пропаргилацетатами приводят к замещенным аллилбензолам и фенилалленам [40]. В отличие от фенилмарганециодида 2,5-диметоксифенильное производное не взаимодействует с аллилацетатами [31]. Синтез практически важных O,O-диметилгидрохинонов, содержащих аллильный фрагмент, может быть

осуществлен при замене ацетатов соответствующими мезитами [31]. Реакции протекают с высокой региоселективностью (продукты кросс-сочетания содержат диметоксифенильную группу у наименее замещенного С-атома аллильной системы) и сопровождаются сохранением геометрии не только *транс*-, но и *цис*-двойной связи.

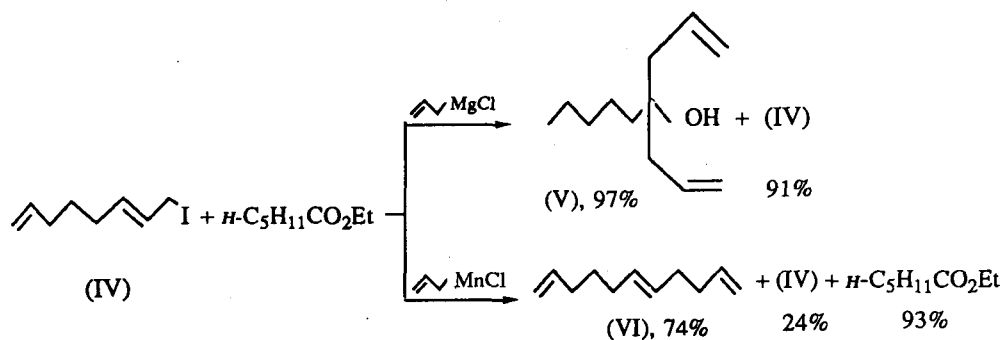


Аллильные соединения марганца типа RMnCl также могут быть использованы в реакциях кросс-сочетания. Их взаимодействие с аллилбромидом и нотидами осуществляется в мягких условиях и представляет собой эффективный метод синтеза 1,5-диенов [19]. Образование продуктов аллилдеметаллирования происходит при участии α-углеродного атома субстрата и γ-углеродного атома реагента с высокой стереоселективностью.

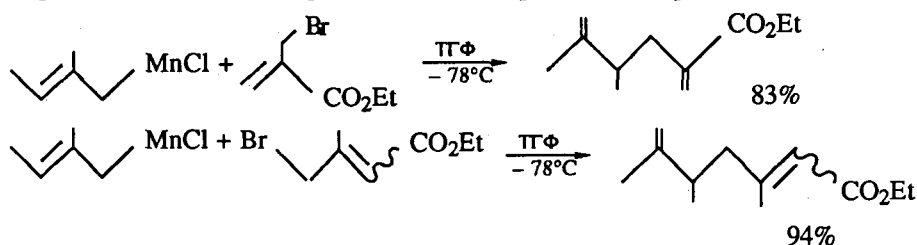


Аллильные производные магния, как и производные марганца, реагируют с аллилгалогенидами, давая 1,5-диены [41], однако в отличие от последних затрагивают ряд функциональных групп [19]. Обработка эквимольной смеси иодида (IV) и этил-капроната 2 экв. CH₂=CHCH₂MgCl приводит к третичному спирту (V); исходный иодид практически не вступает в реакцию. Действие на ту же смесь 2 экв. CH₂=CHCH₂MnCl, напротив, приводит к образованию углеводорода (VI) и совершенно не затрагивает сложный эфир. Аналогичные закономерности наблюдаются в реакциях

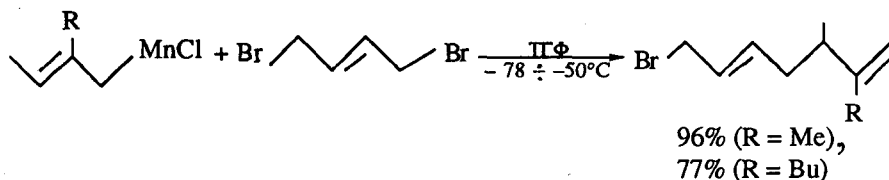
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{MgCl}, \text{MnCl}$) с эквимольной смесью иодида (IV) и BuCN .



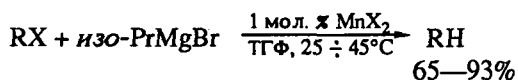
Инертность марганецорганических соединений по отношению к сложноэфирной группе позволяет вводить в реакции кросс-сочетания эфиры α, β -непредельных карбоновых кислот (2-метилакриловой, 3,3-диметилакриловой, тиглиновой, ангелиновой), содержащие аллильный атом галогена, что не удается сделать при использовании реагентов Гриньяра [42]. В случае аллил-3-бромкротонатов основным направлением реакции становится образование циклопропанов (см. разд. III.3).



Применение аллильных комплексов марганца позволяет осуществить селективное моноаллилирование аллильных 1,4-дибромидов, в то время как магниевые производные дают главным образом продукты диаллилирования [43].



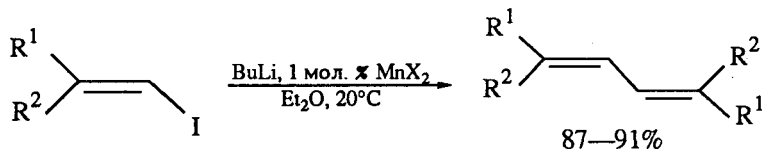
Опубликовано сравнительно небольшое число работ, посвященных использованию соединений $\text{Mn}(\text{II})$ в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания. Показано, что взаимодействие реагентов Гриньяра RMgX ($\text{R} = \text{Ph}, \text{PhCH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{MeCH}=\text{CHCH}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с энолтрифлатами в присутствии 10 мол. % Li_2MnCl_4 приводит к продуктам алкилдеметаллирования с выходом 74—92%; при переходе к MeMgI , EtMgBr и $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ выход уменьшается до 6—35% [29]. Приблизительно в тех же условиях реакции *изо*- PrMgBr с алкил- и арилгалогенидами дают в основном продукты восстановления [44].



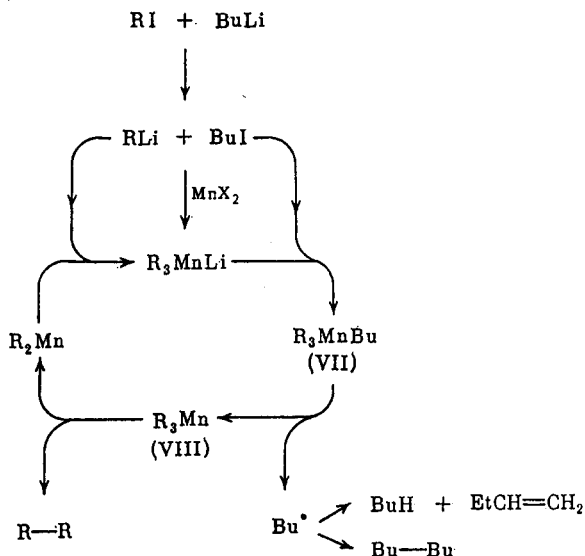
$\text{R} = E\text{- и } Z\text{-Bu(Et)C=CH}, \text{Bu}_2\text{C=CH}, Z\text{-(H-C}_7\text{H}_{15})\text{CH=CH},$
 $\text{CH}_2=\text{C(H-C}_8\text{H}_{17}), p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2,$
 $\alpha\text{-нафтил}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}.$

Галогениды марганца (1 мол. % MnCl_2 или MnBr_2) эффективно катализируют

восстановительную «димеризацию» алкенилиодидов в симметричные 1,3-диены при обработке иодидов 1 экв. *n*-бутиллития [45]. Обе двойные связи в продукте реакции имеют ту же геометрию, что и в субстрате.



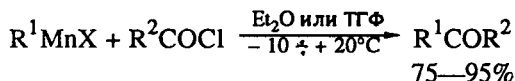
Предлагаемый механизм «димеризации» включает образование *in situ* (в результате обмена металл—галоген) алкенильного производного лития и иодистого бутила. Последовательное взаимодействие катализатора с литиевым реагентом и BuI приводит к получению смешанного тетраорганопроизводного (VII), содержащего четырехвалентный марганец, которое, отщепляя бутильный радикал, превращается в триалкенильный комплекс (VIII). Разложение интермедиата (VIII) дает сопряженный диен и диалкенилмарганец, продолжающий каталитический цикл.



2. Ацилдеметаллирование

Ацилдеметаллирование органических производных Mn(II) является одним из наиболее эффективных и хорошо разработанных направлений использования указанных реагентов в синтезе. По сравнению с кадмий-, цинк- и алюминийорганическими соединениями, традиционно применяемыми для получения несимметричных кетонов из хлорангидридов или ангидридов карбоновых кислот [46—49], марганцевые реагенты, как правило, дают кетоны с более высоким выходом, особенно в случае субстратов, содержащих помимо хлорангидридной (ангидридной) другие активные функциональные группы [14]. К преимуществам использования последних следует отнести доступность, дешевизну и нетоксичность исходных галогенидов марганца, легкость приготовления из них реагентов различного типа, а также возможность проведения реакций при температурах, близких к комнатной, за относительно небольшое время. Часто столь же хорошие результаты дает применение органокупратных комплексов [21, 50, 51], однако гладкое ацилдеметаллирование многих из них протекает лишь при низких (–78°C) температурах и (в отличие от марганцевых производных) в условиях большого избытка реагента.

Взаимодействие алкил-, арил-, алкенил- и алкинилмарганецгалогенидов, полученных обработкой MnI_2 (в эфире) или Li_2MnCl_4 (в ТГФ) литий- или магнийорганическими соединениями, с хлорангидридами карбоновых кислот приводит к образованию соответственно алкил-, арил-, алкенил- и алкинилкетонов с высоким выходом [11, 12, 14, 52].



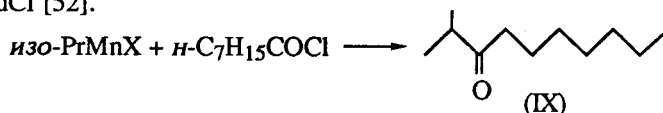
$R^1 = Me, Bu, n-C_7H_{15}, Ph, Z-BuCH=CH, Z-Et(Me)C=CH, Me_2C=CH, BuC\equiv C;$

$R^2 = Et, Bu, n-C_7H_{15}, \text{изо-}Pr, \text{трет-}Bu, Ph, Me_2C=CH; X = Cl, I.$

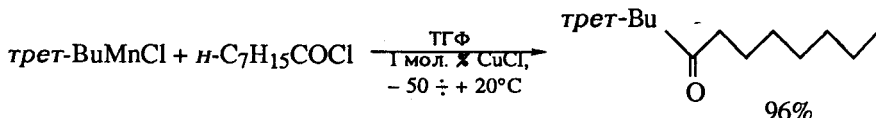
Реакции с участием алкенильных производных марганца сопровождаются полным сохранением геометрии двойной связи. При переходе от комплексов $RMnI$ ($R = Alk$) к диорганопроизводным R_2Mn и триалкилманганатам R_3MnLi выход кетонов уменьшается на 5—10%, при этом в случае R_2Mn переносятся два, а в случае R_3MnLi — три алкильных фрагмента. Введение в реакцию хлорангидридов α, β -непредельных карбоновых кислот возможно лишь при наличии в молекуле последних двух β -алкильных заместителей; β -монозамещенные α, β -непредельные хлорангидриды в присутствии марганцевых реагентов подвергаются полимеризации.

Первоначальное использование в качестве растворителя почти исключительно Et_2O (в сочетании с MnI_2), а не ТГФ [11, 12, 14] было связано с потенциальной возможностью раскрытия тетрагидрофуранового цикла хлорангидридом в присутствии кислоты Льюиса — дигалогенида марганца, образующегося наряду с кетоном [53]. Впоследствии было найдено, что в обычных условиях ацилдеметаллирования указанный процесс практически не имеет места [52].

Замена эфира на ТГФ позволяет применять для получения марганецорганических соединений вместо MnI_2 более доступный и дешевый $MnCl_2$ или его растворимый комплекс Li_2MnCl_4 (см. гл. II); существует и ряд других преимуществ. Так, более высокая (по сравнению с чистым Et_2O) стабильность термически нестойких вторичных и третичных алкильных производных марганца в смеси эфир—ТГФ приводит к возрастанию выхода продуктов ацилдеметаллирования [14]; последний становится практически количественным при проведении реакций в ТГФ в присутствии 1 мол.% $CuCl$ [52].



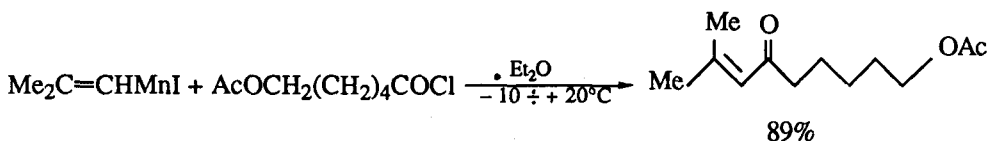
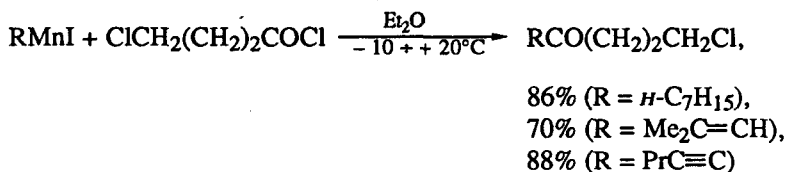
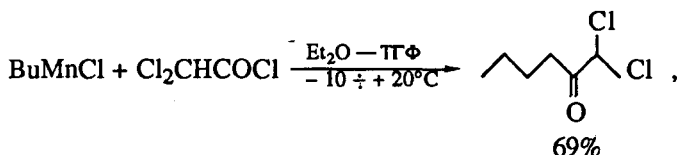
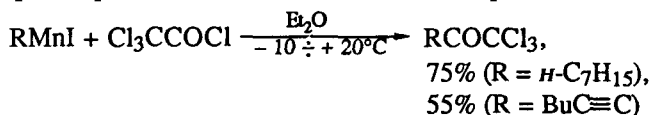
X	Растворитель	T, °C	Выход кетона (IX), %
I	Et_2O	-35	65
I	Et_2O —ТГФ	-35	78
Cl	ТГФ (1 мол.% $CuCl$)	-30 ÷ +20	93



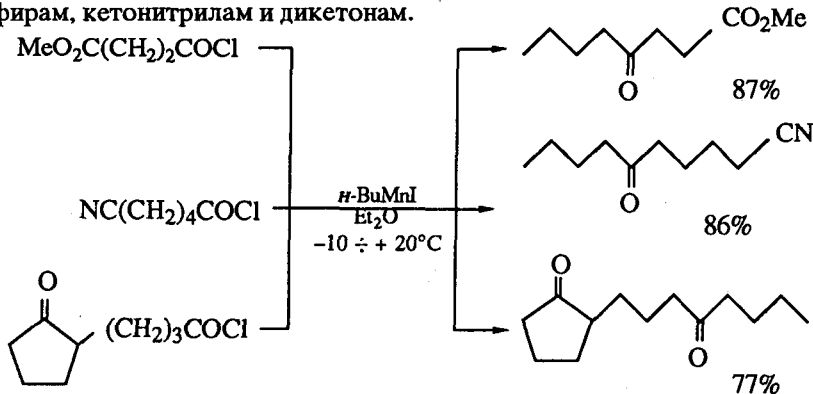
Оказалось, что при использовании ТГФ (но не Et_2O) добавки каталитических количеств $CuCl$ заметно повышают выход кетонов и в реакциях с участием $MeMnCl$, а также σ -комплексов марганца $RMnCl$ (R — арил, алкенил) [52].

Гладкое протекание ацилдеметаллирования наблюдается и в случае более сложных субстратов, содержащих наряду с хлорангидридной другие функциональные группы [12, 14, 52, 54, 55]. Хлорангидриды трихлоруксусной, α, α -дихлор- и α -хлоркарбоновых кислот при взаимодействии с марганецорганическими соединениями дают соответ-

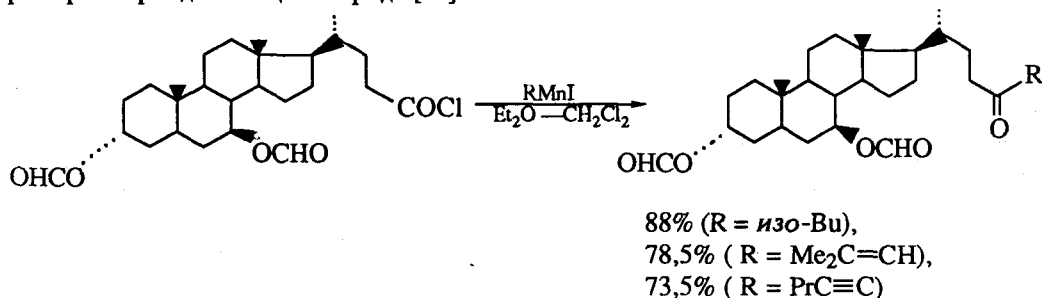
ственно трихлорметил-, α,α -дихлоралкил- и α -хлоралкилкетоны с высоким выходом. β -Хлорсодержащие ацилхлориды в присутствии комплексов марганца подвергаются элиминированию HCl; в то же время γ -хлорпроизводные (а также субстраты с еще более удаленным от COCl-фрагмента атомом галогена) реагируют обычным образом. Высокий выход продуктов ацилдеметаллирования достигается и при использовании хлорангидридов α -алкокси- и α -алкитиокарбоновых кислот.



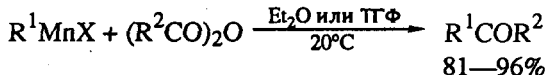
Реакции с участием субстратов, содержащих сложноэфирную, нитрильную и кето-группу, характеризуются полным сохранением этих группировок и приводят к кето-эфирам, кетонитрилам и diketонам.



Возможность сохранения двух сложноэфирных (формиатных) групп показана на примере стероидного ацилхлорида [56].



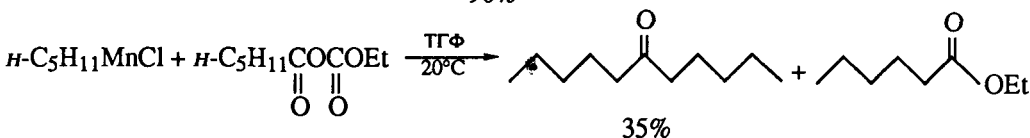
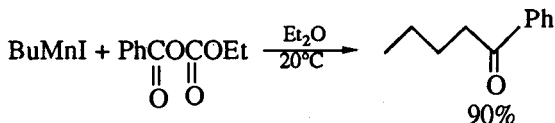
Наряду с ацилхлоридами в реакцию с марганецорганическими соединениями были введены менее активные ангидриды карбоновых кислот [14, 15, 54, 57]. Симметричные ангидриды при взаимодействии с комплексами RMnI (в Et_2O) или RMnCl (в ТГФ) дают соответствующие кетоны с высоким выходом. Выход продуктов ацилдеметаллирования несколько уменьшается при замене производных RMnX ($\text{R} = \text{Alk}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) триалкилманганатами R_3MnM ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}$); отметим, что последние реагируют с переносом всех трех органических фрагментов.


$$R^1 = H-C_7H_{15}, Ph;$$
$$R^2 = \text{Et, изо-Pr, изо-Bu, трет-Bu};$$

X = Cl, I.

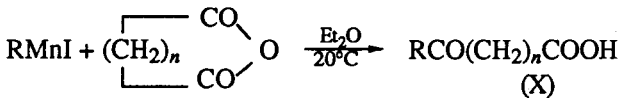
Реакция $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{MnI}$ со смешанным ангидридом капроновой и пивалевой кислот протекает исключительно в направлении замещения *трет*-бутилкарбоксилатной группы и приводит к гептилпентилкетону (выход 72%) [15].

Эффективными субстратами для проведения ацилдеметаллирования марганцеорганических соединений являются ацилэтилкарбонаты, которые легко могут быть получены обработкой карбоновых кислот хлоругольным эфиром в присутствии Et_3N [14, 15]. Указанные производные реагируют с комплексами RMnI в эфире, давая соответствующие кетоны с высоким выходом. При использовании в качестве растворителя ТГФ или смеси ТГФ— Et_2O выход кетонэв понижается вследствие побочного процесса образования этилкарбоксилатов.



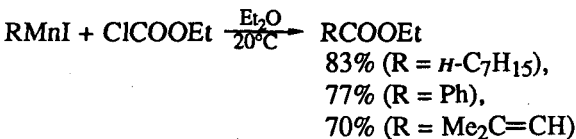
Применение вместо ацилэтилкарбонатов других смешанных ангидридов $R^1C(O)OC(O)ZR^2$ ($ZR^2 = OMe, OPh, SEt$) и $RC(O)OP(O)(OMe)_2$ дает худшие результаты [15].

Реакции алкильных σ -комплексов марганца с циклическими ангидридами дикарбоновых кислот представляют собой удобный метод синтеза алифатических кетокислот [54].

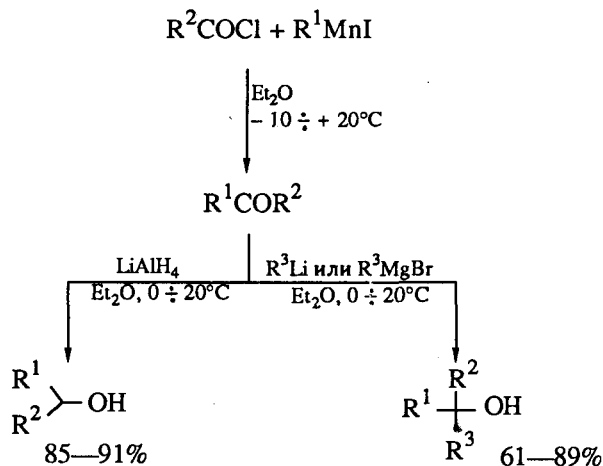


R	n	Выход (X), %
n-C ₇ H ₁₅	2	77
n-Bu	3	55

Взаимодействие алкил-, арил- и алкенилмарганецдиодидов с этоксикарбонилхлоридом приводит к этилалкил-, этиларил- и этилалкенилкарбоксилатам [13].



Более подробное изучение ацилдеметаллирования марганецорганических соединений выявило ряд интересных особенностей [58]. Оказалось, что различие в скоростях взаимодействия производных RMnI с исходным хлорангидридом и с выделенным из реакционной массы кетоном слишком мало, чтобы обеспечить гладкое протекание ацилирования без последующей конденсации с получением третичного спирта (что наблюдается практически во всех случаях). Так, если в реакции BuMnI с BuCOCl (эфир, 20°C) выход BuCOBu через 5 и 10 мин составляет 80 и 92%, то в реакции BuMnI с BuCOBu выход Bu_3COH за то же время составляет 78 и 81%. Было показано, что образующийся *in situ* продукт ацилдеметаллирования представляет собой комплекс кетона с присутствующими в растворе галогенидами металлов ($\text{MnX}_2 + \text{LiX}$ или $\text{MnX}_2 + \text{MgX}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), который в отличие от свободного кетона практически не реагирует с RMnI . Обработка такого комплекса более активными литий- и магнийорганическими соединениями, а также LiAlH_4 и NaBH_4 приводит к получению соответственно третичных и вторичных спиртов с высоким выходом. Таким образом, разнообразные третичные спирты могут быть синтезированы непосредственно из ацилхлоридов при последовательном действии на них сначала марганца, а затем литий- или магнийорганических реагентов [58].

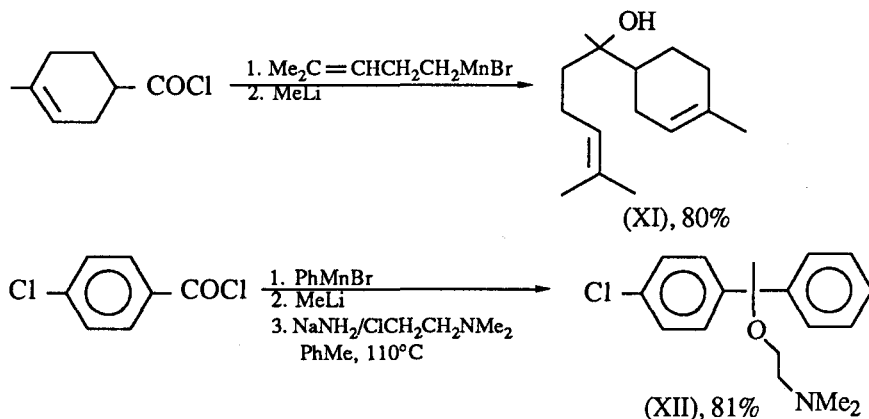


$\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Bu}, \text{изо-Bu}, \text{н-C}_7\text{H}_{15}$;

$\text{R}^2 = \text{Et}, \text{изо-Bu}, \text{трет-Bu}, \text{н-C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$;

$\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{втор-Bu}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}, \text{MeCH}=\text{CH}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$.

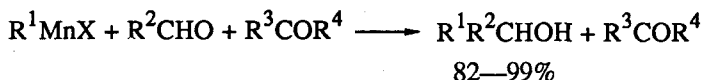
Разработанная процедура была с успехом использована для получения биологически активных соединений: диастереомерных (\pm)- α -бисабололов (XI) и (\pm)-хлорфеноксамина (XII) [59].



3. 1,2- и 1,4-Присоединение

Реакции марганецорганических соединений с альдегидами и кетонами протекают аналогично соответствующим реакциям литий- и магниорганических соединений, приводя к вторичным или третичным спиртам с высоким выходом [14, 60, 61]. В то же время по сравнению с литиевыми и магниевыми производными σ -комплексы марганца реагируют значительно более селективно. Так, они инертны по отношению к сложноэфирной, нитрильной и, по-видимому, ряду других функциональных групп, возможность сохранения которых в процессе конденсации по альдегидной или кето-группе показана, к сожалению, лишь на нескольких примерах [14, 62].

Взаимодействие алкил-, алкенил-, арил- и алкинилмарганецгалогенидов с эквимольной смесью альдегида и кетона осуществляется при участии только альдегидной функции; исходный кетон практически не вступает в реакцию [60, 61].



$R^1 = \text{Me, Bu, } n\text{-C}_7\text{H}_{15}, \text{Ph, Me}_2\text{C}=\text{CH, BuC}\equiv\text{C};$

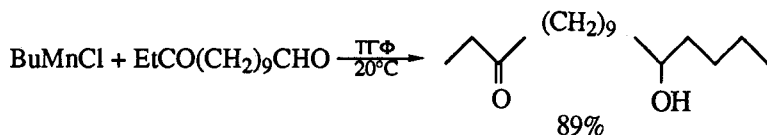
$R^2 = \text{Bu, } n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{трет-Bu, Ph, Me}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH};$

$R^3 = R^4 = \text{Pr; } R^3 = \text{Me, } R^4 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}; R^3 = \text{Pr, } R^4 = \text{Ph};$

$R^3-R^4 = -(\text{CH}_2)_5-; R^3 = \text{Me}_2\text{C}=\text{CH, } R^4 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}.$

X	Растворитель	T, °C	Добавки
Cl	ТГФ	20	LiCl или MgClBr
Br	Et ₂ O	20	LiBr
I	Et ₂ O	-50	MgBrI

Алифатические кетоальдегиды в тех же условиях дают вторичные кетоспирты.

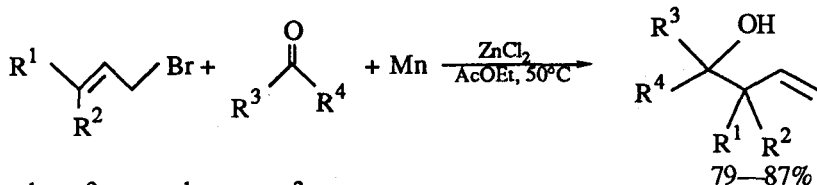


Температура проведения хемоселективной конденсации определяется реакционной способностью марганцевого производного, которая в свою очередь зависит от природы растворителя и находящихся в растворе солей металлов. Было найдено, что комплексы RMnX ($\text{X} = \text{Br, I}$) в эфире в присутствии MgX_2 более активны, чем в присутствии LiX [61]. Причина этого состоит, по-видимому, в том, что MgX_2 , являясь более сильной кислотой Льюиса, координируется по атому кислорода карбонильной группы, повышая ее электрофильность.

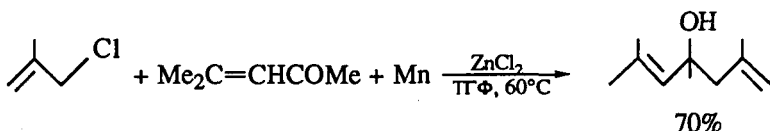
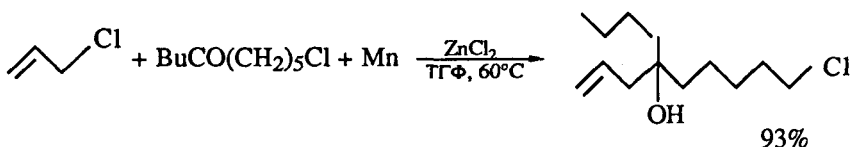
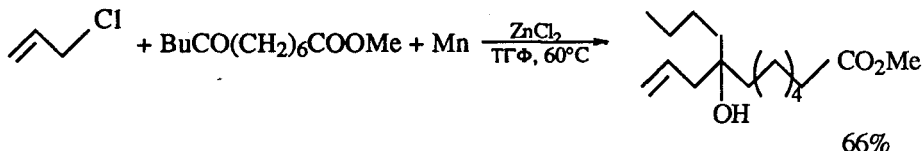
Известно, что наиболее часто для достижения высокой хемоселективности в реакциях рассматриваемого типа используют органические производные триалкоксититана [63—65]. Органические соединения Mn(II) при той же селективности ($> 99\%$) дают вторичные спирты с более высоким (в среднем на 5—10%) выходом. Кроме того, становится возможным введение в реакцию σ -комплексов, содержащих алкенильный и вторичный алкильный фрагменты (соответствующие титановые реагенты нестабильны даже при -78°C).

В противоположность алкил-, алкенил-, арил- и алкинилмарганецгалогенидам аллилмарганецгалогениды могут быть получены прямым синтезом из металлического марганца и аллилгалогенидов [66—68]. Наиболее целесообразным и удобным в препаративном отношении является синтез аллилмарганецгалогенидов в присутствии карбонильного субстрата — альдегида или кетона [67, 68]. Указанная модификация позволяет свести к минимуму как разложение нестабильных аллильных комплексов марганца, так и образование 1,5-диенов в результате реакции Вюрца, снижающие выход продуктов конденсации.

Нагревание карбонильного соединения, аллилгалогенида и металлического марганца в этилацетате или ТГФ в присутствии 10 мол.% ZnCl_2 приводит к получению соответствующих гомоаллильных спиртов с высоким выходом [68].



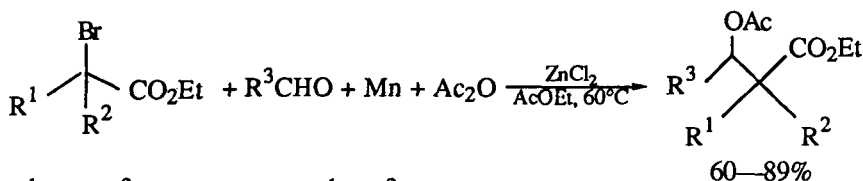
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, Me ;
 $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, *трет*-Bu, Ph;
 $\text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Bu}$.



Реакции характеризуются полным сохранением сложноэфирной и диметилацетальной групп, алкильного и арильного атомов галогена в исходном альдегиде или кетоне. При использовании α , β -непредельных кетонов наблюдается только 1,2-присоединение. Кротил- и пренилбромиды реагируют, давая продукты конденсации, образующиеся при участии наиболее замещенного С-атома аллильного фрагмента.

Проведение реакций в ТГФ в отсутствие ZnCl_2 требует применения большого избытка (6—7 экв.) как марганца, так и аллилгалогенида [67]. Кроме того, для достижения высокого выхода гомоаллильных спиртов необходимо добавлять в реакционную смесь 1 экв. I_2 .

В присутствии металлического марганца и 10 мол.% ZnCl_2 может быть осуществлена конденсация эфиров α -бромкарбоновых кислот с альдегидами и кетонами по типу реакции Реформатского [68]. Использование уксусного ангидрида для ацилирования получающегося *in situ* алкоголята препятствует протеканию ретроальдольной реакции.



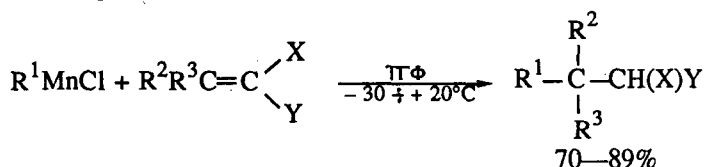
$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$;
 $\text{R}^3 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, *трет*-Bu, Ph.

Сопряженное присоединение σ -комплексов $\text{Mn}(\text{II})$ к α , β -непредельным карбонильным субстратам впервые было описано Гилманом с сотр. [4] на примере реакции PhMnI с $\text{PhCH}=\text{CHCOPh}$. Подробное изучение взаимодействия алкил-, арил- и

алкилмарганцевых соединений с 2-циклогексеноном показало их непригодность для гладкого синтеза 3-замещенных циклогексанонов: последние были получены с относительно низким выходом вследствие конкурирующих процессов 1,2-присоединения и восстановительной димеризации с образованием 3,3'-бис-(циклогексанола) [69]. Соотношение продуктов сильно зависит от типа комплекса (RMnX , R_2Mn , R_3MnLi или R_3MnMgX) и природы растворителя (Et_2O или ТГФ).

Реакции циклических α,β -непредельных кетонов с RMgX ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) при катализе солями марганца также протекают неселективно [69—71].

В отличие от α,β -енонов субстраты, содержащие двойную связь, активированную двумя электроноакцепторными группами (алкилиденмалоновые, -циануксусные и -ацетонуксусные эфиры), реагируют с производными RMnCl (R — алкил, алкенил, арил, алкинил), полученными из MnCl_2 и RMgCl в ТГФ, образуя продукты сопряженного присоединения с высоким выходом [72]. Последний уменьшается при использовании для получения марганецорганических соединений вместо RMgCl соответствующих литиевых реагентов.

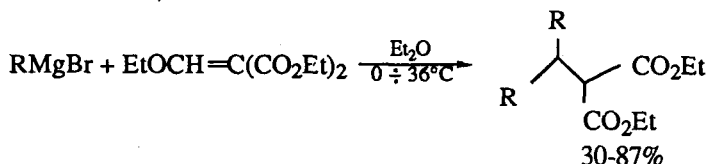


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}, \text{изо-Pr}, \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}, \text{Ph}, \text{BuC}\equiv\text{C}$;

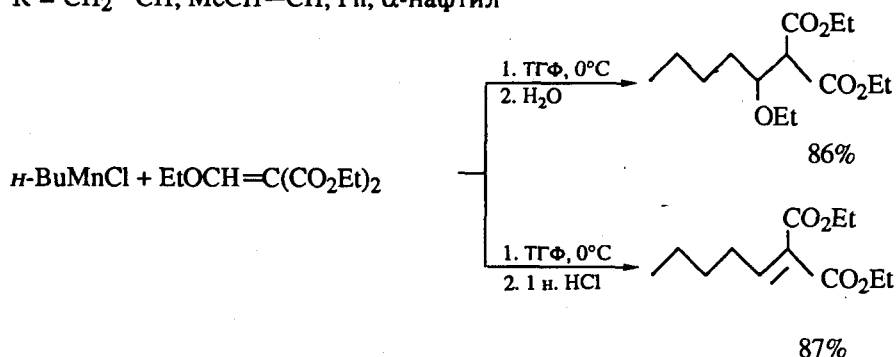
$\text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me}$;

$\text{X}, \text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{CN}, \text{COMe}$.

Исходные реагенты Гриньяра при взаимодействии с алкилиденмалонатами или алкилиденцианоацетатами также дают β -замещенные алкилмалоновые или алкилциануксусные эфиры [73, 74], однако часто (особенно в случае β,β -дизамещенных субстратов) с существенно более низким выходом [72]. Еще более ярко различное поведение магниевых и марганцевых производных проявляется в реакциях с участием диэтил(этоксиметилен)малоната [72, 73, 75].

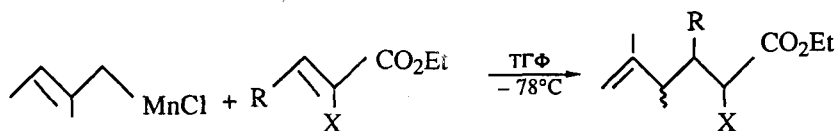


$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}, \text{MeCH}=\text{CH}, \text{Ph}, \alpha\text{-нафтил}$



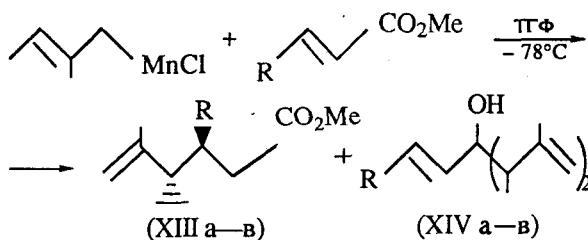
Введение в реакцию γ -замещенных аллильных марганецорганических соединений приводит к получению продуктов 1,4-присоединения при участии исключительно γ -углеродного атома реагента [76]. В отличие от эфиров алкилиденмалоновых, алкилиденциануксусных, малеиновой и фумаровой кислот, содержащих дважды активированную двойную связь, метилкротонат, метил-2-гексеноат и метилциннамат при

обработке $\text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{MnCl}$ дают наряду с продуктами 1,4-присоединения (XIIIa—в) также продукты 1,2-присоединения — третичные спирты (XIVa—в). При переходе от эфиров к нитрилам побочный процесс 1,2-присоединения практически не имеет места.

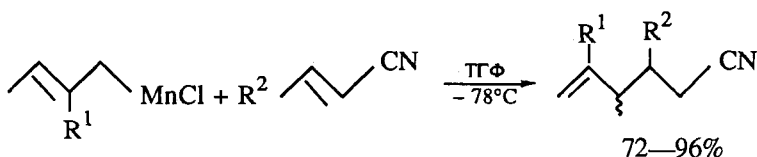


63—90%

$\text{R} = \text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $E-\text{MeCH}=\text{CH}$; $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, CN .



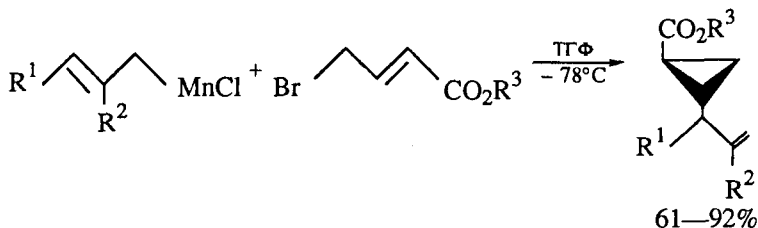
Соединение	R	Выход (XIII), %	Выход (XIV), %
(a)	Me	69	18
(б)	Pr	45	39
(в)	Ph	27	36



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}$.

Реакции аллильных марганецорганических соединений с эфирами α, β -непредельных монокарбоновых кислот характеризуются высокой стереоселективностью. Так, каждый из продуктов (XIIIa) и (XIIIб) представляет собой единственный диастереомер с *анти*-расположением алкильных групп у β - и γ -углеродных атомов [77]. Конфигурация соединений (XIIIa) и (XIIIб) доказана их превращением в 3,4-*цис*-изомерные 3-алкил-4,5-диметил-5-иодметилпентанолиды посредством омыления и иодлактонизации.

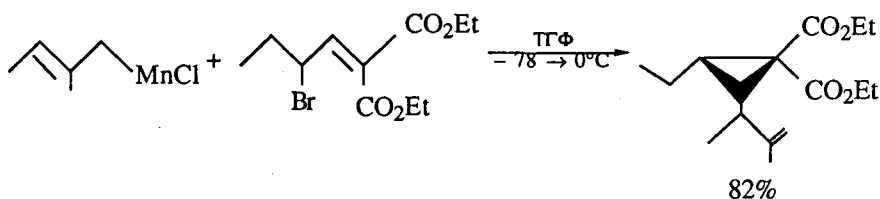
Взаимодействие аллильных комплексов марганца с алкил-4-бромкротонатами сопровождается циклизацией первоначально образующихся марганцевых енолатов и приводит к эфирам аллилзамещенных циклопропанкарбоновых кислот [42, 78].



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Me}$, *изо*-Pr.

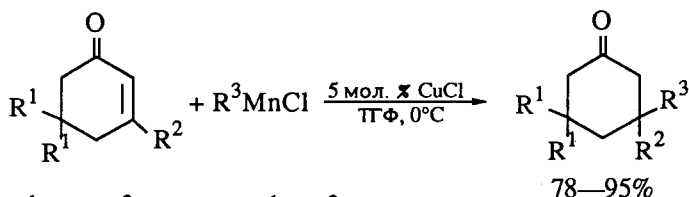
В аналогичную реакцию вступают γ -бромсодержащие алкилиденмалонаты и алки-

лиденцианоацетаты [42].



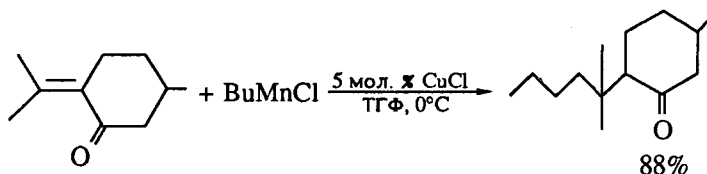
Отметим, что соответствующие производные α -, β - и γ -замещенных кротоновых кислот дают продукты кросс-сочетания или конденсации по сложноэфирной группе (см. разд. III.1).

Проблема селективного 1,4-присоединения марганецорганических реагентов к α , β -непредельным кетонам может быть решена проведением реакций в присутствии каталитических количеств солей меди [79]. Так, если взаимодействие BuMnCl с 2-циклогексеноном (ПФ, 0°C) приводит к получению 3-бутилциклогексанона с выходом не более 10% [69], то в присутствии 0,1—5 мол.% CuCl его выход становится практически количественным. Катализируемые CuCl реакции алкил-, арил- и алкенил-марганецхлоридов с разнообразными (в том числе содержащими три- и даже тетра-замещенную двойную связь) сопряженными енонами являются эффективным методом синтеза соответствующих β -разветвленных алкилкетонов.



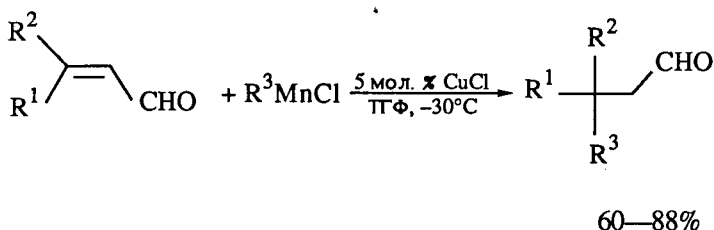
$R^1 = H, R^2 = H, Me; R^1 = R^2 = Me;$

$R^3 = Me, n\text{-Bu, изо-Pr, трет-Bu, Ph, Me}_2C=CH, PrCH=CH.$



Следует отметить, что выход продуктов 1,4-присоединения при использовании $RMnX$ во многих случаях существенно выше, чем при использовании медьорганических реагентов типа RCu , R_2CuLi и $R_2Cu(CN)Li_2$, а также реагентов Гриньяра в условиях катализа солями меди [80].

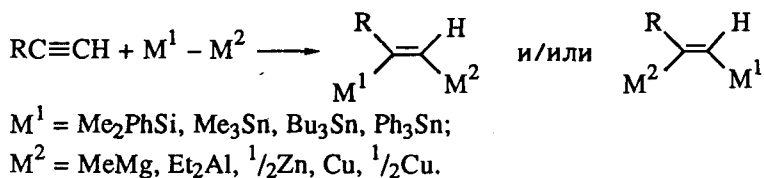
В присутствии каталитических количеств CuCl становится возможным сопряженное присоединение σ -комплексов марганца к β -моно- и β , β -дизамещенным α , β -непредельным альдегидам (α , β -дизамещенные субстраты реагируют, давая смесь продуктов 1,4-присоединения и конденсации по альдегидной группе) [81]. Для медьорганических соединений указанное направление реакции осуществляется лишь при ее промотировании Me_3SiCl и приводит к образованию енолсилиловых эфиров [82, 83].



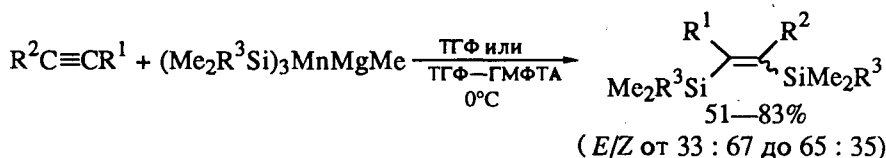
$R^1 = H: R^2 = Me, Bu, n-C_7H_{15}, Ph;$
 $R^1 = Me: R^2 = Me, Bu, n-C_7H_{15}, Ph, MeCH=CH;$
 $R^1 = Me_2C=CH(CH_2)_2, R^2 = Me;$
 $R^3 = Me, Pr, n-C_7H_{15}, Me_2C=CH(CH_2)_2, Ph.$

IV. РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ МАРГАНЦА СО СВЯЗЬЮ Mn—Si И Mn—Sn

Регио- и стереоселективное присоединение реагентов со связями Si—Mg, Si—Al, Si—Zn [84—86], Si—Cu [87], Sn—Mg, Sn—Al, Sn—Zn [88], Sn—Cu [89, 90] к ацетиленам с образованием 1,2-диметаллированных алкенов заключает в себе большой синтетический потенциал вследствие возможности дальнейших селективных превращений по каждой из двух металл-углеродных связей.

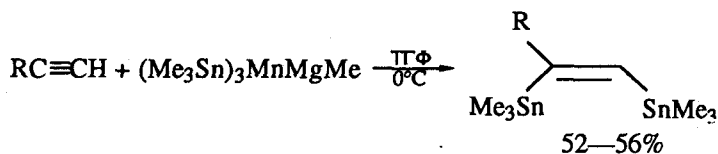


Было найдено, что в отличие от перечисленных выше производных «ат»-комплексы марганца $(Me_3Si)_3MnMgMe$ и $(Me_2PhSi)_3MnMgMe$, приготовленные последовательной обработкой Me_3SiLi или $Me_2PhSiLi$ 1 экв. $MeMgI$ и 0,33 экв. $MnCl_2$, при взаимодействии с терминальными и 1-триметилсилилалкинами дают продукты 1,2-дисиления [91, 92].



$R^1 = H: R^2 = Me_3Si, n-C_6H_{13}, Ph, PhCH_2O(CH_2)_2, (TTP)O(CH_2)_2;$
 $R^1 = Me_3Si: R^2 = n-C_6H_{13}, PhCH_2O(CH_2)_2,$
 $(TTP)O(CH_2)_2$ (где ТТП — тетрагидропиранил); $R^3 = Me, Ph.$

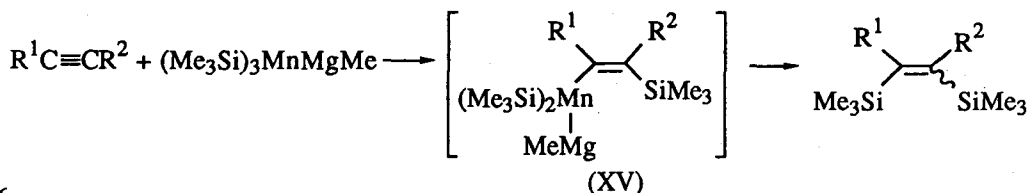
В аналогичную реакцию вступает и станилманганатный комплекс $(Me_3Sn)_3MnMgMe$.



$R = n-C_{10}H_{21}, PhCH_2O(CH_2)_2, (TTP)O(CH_2)_2.$

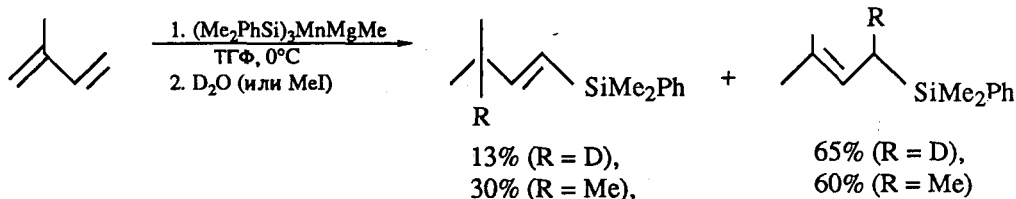
Замена $(Me_3Si)_3MnMgMe$ литиевым производным $(Me_3Si)_3MnLi$ приводит после гидролиза к смеси моно- и дисилированных алкенов.

Механизм реакции, по-видимому, включает стадии *син*-присоединения фрагмента Mn—Si к тройной связи и восстановительного элиминирования нульвалентного марганца из алкенилманганатного интермедиата (XV).

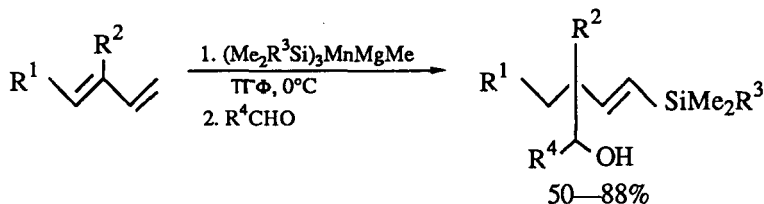


Предложенная схема подтверждается образованием при взаимодействии $\text{PhCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CMe}$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{MnMgMe}$ после обработки H_2O , D_2O и MeI наряду с продуктом дилилирования *E*-изомерных продуктов гидролиза, дейтеролиза и метилирования комплекса (XV) ($\text{R}^1 = \text{PhCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) по связи $\text{C}-\text{Mn}$ [92].

Реакции $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{MnMgMe}$ с 1,3-диенами (бутадиеном, изопреном, *транс*-пипериденом) и последующий дейтеролиз дают в каждом случае смесь γ -дейтероалкенил- и α -дейтероаллилсиланов [92, 93]. Аналогичная картина наблюдается и при замене D_2O на MeI .



Использование в качестве электрофилов альдегидов и кетонов приводит к получению исключительно γ -замещенных алкенилсиланов с высоким выходом.

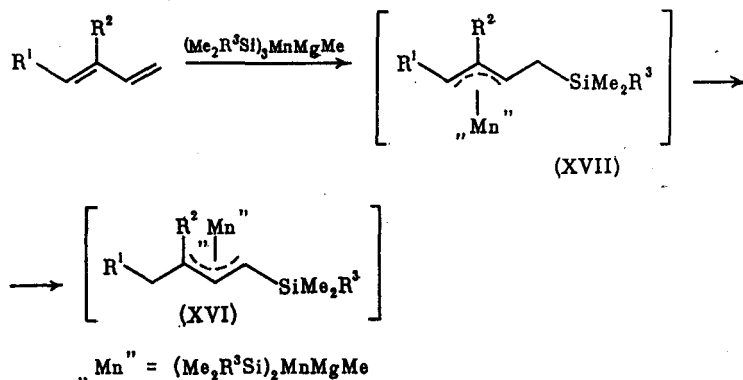


$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, Me ; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{Me}$, Ph ;

$\text{R}^4 = \text{Bu}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, Ph , *E*- $\text{MeCH}=\text{CH}$, *E*- $\text{PhCH}=\text{CH}$, Ph .

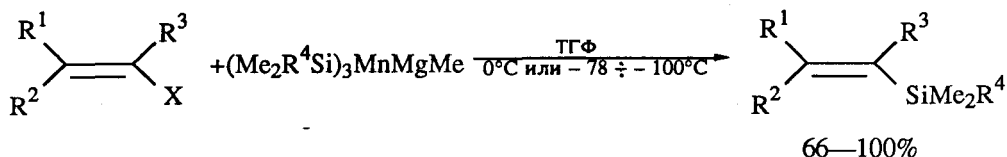
Отметим, что в отличие от комплексов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{MnMgMe}$ и $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{MnMgMe}$ литийманганатные реагенты $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{MnLi}$ и $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{MnLi}$ в тех же условиях не взаимодействуют с сопряженными диенами.

Возможность синтеза указанных продуктов дейтеролиза, алкилирования и конденсации свидетельствует об участии в реакции аллильного марганцевого интермедиата (XVI). Наиболее вероятный маршрут его образования включает силилмanganирование монозамещенной двойной связи диена и дальнейшую изомеризацию комплекса (XVII) в комплекс (XVI) посредством обратимых процессов β -элиминирования — присоединения фрагмента $\text{Mn}-\text{H}$ [92, 93].



Известно, что диэтилалюмосилан $\text{Me}_2\text{PhSiAlEt}_2$ является эффективным реагентом для получения алкенил- и аллилсиланов из енол- и аллилфосфатов [94, 95]. Силилманганаты $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{MnMgMe}$ и $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{MnMgMe}$ также с успехом могут быть использованы для этой цели.

Взаимодействие указанных производных с алкенилгалогенидами (бромиды и иодидами) осуществляется в мягких условиях и приводит к соответствующим алкенилсиланам с высоким выходом [92, 96]. В процессе кросс-сочетания наблюдается полное сохранение как *транс*-, так и *цис*-геометрии двойной связи (для сохранения *цис*-конфигурации необходимо понижение температуры от 0 до -78 или -100°C). Наряду с алкенилгалогенидами в реакцию могут быть введены алкенилсульфиды, а также енолфосфаты и енолтрифлаты.



$\text{R}^1 = \text{Me}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H};$

$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^2 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{Ph};$

$\text{R}^1 = \text{Me}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H};$

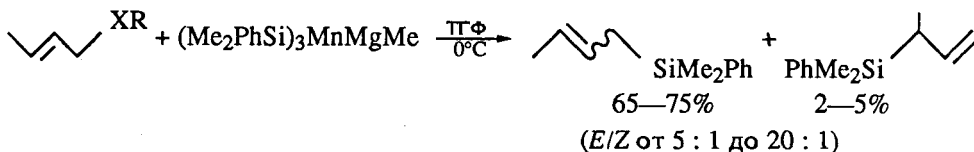
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Pr}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21};$

$\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_6-, \text{R}^2 = \text{H};$

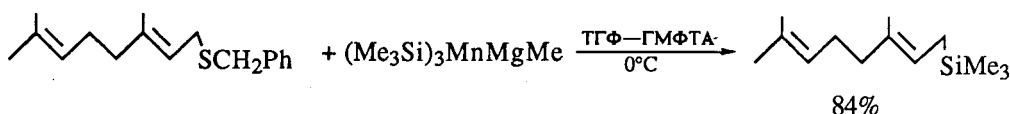
$\text{R}^4 = \text{Me}, \text{Ph};$

$\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SMe}, \text{SPh}, \text{OP}(\text{O})(\text{OEt})_2, \text{OP}(\text{O})(\text{OPh})_2, \text{OSO}_2\text{CF}_3.$

Аллилсульфиды и простые аллиловые эфиры реагируют, образуя аллилсиланы [92, 96]. Монозамещенные (α - или γ -) субстраты дают смесь региоизомерных продуктов силилирования с преобладанием соединения, в котором атом Si связан с наименее замещенным С-атомом аллильного фрагмента. Отметим, что региоселективность кросс-сочетания при использовании силилманганатных реагентов существенно выше, чем при использовании комплекса $\text{Me}_2\text{PhSiAlEt}_2$ [92].



$\text{XR} = \text{SPh}, \text{OCH}_2\text{Ph}, \text{OSiMe}_2\text{Bu-трет.}$



V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, органические соединения $\text{Mn}(\text{II})$ являются эффективными реагентами для селективного образования связи углерод—углерод в реакциях ацил-, алкенил- и аллилдеметаллирования, 1,4- и 1,2-присоединения к альдегидам, кетонам и сложным эфирам. Доступность и дешевизна исходных галогенидов марганца, возможность получения *in situ* комплексов различного типа, их инертность по отношению к ряду функциональных групп выгодно отличают производные марганца от соответствующих производных многих других металлов.

Вместе с тем, как следует из представленного выше материала, известно лишь несколько примеров использования марганцевых реагентов в синтезе природных биологически активных веществ. Практически не исследована стереохимия реакций конденсации с участием γ -замещенных σ -аллильных комплексов $\text{Mn}(\text{II})$ («простая» диастереоселективность [97]), а также α -хиральных альдегидов и кетонов (1,2-асимметрическая индукция [98]). До сих пор не описан синтез марганецорганических соеди-

нений из алюминий или цинкорганических реагентов (последние могут содержать функциональные группы [99]). Почти совершенно не изучена химия енолятов Mn(II).

Можно ожидать, что развитие этих и других направлений будет способствовать еще более успешному применению органических производных Mn(II) для решения задач тонкого органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilman H., Bailie J.C. // J. Org. Chem. 1937. V. 2. P. 84.
2. Анисимов К.Н., Иогансон А.А., Колобова Н.Е. // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 380.
3. Treichel P.M. // Comprehensive organometallic chemistry. N.Y.: Pergamon Press, 1982. V. 4. P. 1.
4. Gilman H., Kirby R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 2046.
5. Beerman C., Clauss K. // Angew. Chem. 1959. B. 71. S. 627.
6. Riemschneider R., Kassahn H.G., Schneider W. // Z. Naturforsch. B. 1960. B. 15. S. 547.
7. Clauss K., Bestian H. // Liebigs Ann. Chem. 1962. B. 654. S. 8.
8. Nast R., Griesshammer H. // Chem. Ber. 1957. B. 90. S. 1315.
9. Sneed R.P.A., Zeiss H.H. // J. Organometal. Chem. 1970. V. 22. P. 713.
10. Tamura M., Kochi J. // J. Organometal. Chem. 1971. V. 29. P. 111.
11. Cahiez G., Masuda A., Bernard D., Normant J.F. // Tetrahedron Lett. 1976. P. 3155.
12. Cahiez G., Bernard D., Normant J.F. // Synthesis. 1977. P. 130.
13. Cahiez G., Normant J.F. // Bull. Soc. chim. France. II. 1977. P. 570.
14. Cahiez G., Normant J.F. // Modern synthetic methods / Ed. R. Scheffold. N.Y.: Wiley, 1983. V. 3. P. 173.
15. Friour G., Alexakis A., Cahiez G., Normant J.F. // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 683.
16. Cahiez G., Laboue B. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 3545.
17. Gilman H., Jones P.G., Woods L.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 3615.
18. Tamura M., Kochi J.K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 3063.
19. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстиков Г.А. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. С. 830.
20. Andersen R.A., Carmona-Guzman E., Gibson J.F., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 2204.
21. Posner G.H. // Organic reactions / Ed. W.G. Dauben. N.Y.: Wiley, 1975. V. 22. P. 253.
22. Posner G.H. An introduction to synthesis using organocopper reagents. N.Y.: Wiley Intersci., 1980. 140 p.
23. Corey E.J., Posner G.H. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 315.
24. Kauffmann T., Bisling M. // Ibid. 1984. V. 25. P. 293.
25. Kasatkin A.N., Tsypyshev O.Yu., Romanova T.Yu., Tolstikov G.A. // Mendeleev Commun. 1991. P. 62.
26. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстиков Г.А. // Металлоорганическая химия. 1991. В печати.
27. Piers E., Nagakura I. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 2694.
28. Marino J.P., Browne L.J. // Ibid. 1976. V. 41. P. 3629.
29. Fugami K., Oshima K., Utimoto K. // Chem. Lett. 1987. P. 2203.
30. Касаткин А.Н., Романова Т.Ю., Цыпышев О.Ю. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2623.
31. Касаткин А.Н., Романова Т.Ю., Цыпышев О.Ю., Толстиков Г.А. // Металлоорганическая химия. В печати.
32. Gschwend H.W., Rodriguez H.R. // Organic reactions / Ed. W.G. Dauben. N.Y.: Wiley, 1979. V. 26. P. 1.
33. Murahashi S.-J., Yamamura M., Yanagisawa K. et al. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 2408.
34. Kumada M. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 669.
35. Negishi E., King A.O., Okukado N. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1821.
36. Baba S., Negishi E. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6729.
37. Normant J.F. // Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 709.
38. Бумагин Н.А., Белецкая И.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 2003.
39. Касаткин А.Н., Романова Т.Ю., Цыпышев О.Ю., Толстиков Г.А. // Металлоорганическая химия. В печати.

40. Крестелева И.В., Спивак А.Ю., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1987. С. 463.
41. Методы элементоорганической химии. Магний. Бериллий. Кальций. Стронций. Барий / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1963. 561 с.
42. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 656.
43. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстиков Г.А. // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. С. 837.
44. Cahiez G., Bernard D., Normant J.F. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 113. P. 107.
45. Cahiez G., Bernard D., Normant J.F. // Ibid. 1976. V. 113. P. 99.
46. Методы элементоорганической химии. Цинк. Кадмий / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1964. 235 с.
47. Shirley D.A. // Organic reactions / Ed. R. Adams. N.Y.: Wiley, 1955. V. 8. P. 28.
48. Negishi E. Organometallics in organic synthesis. N.Y.: Wiley, 1980. 532 p.
49. Толстиков Г.А., Валитов Ф.Х., Кучин А.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 256. С. 1406.
50. Posner G.H., Witten C.E. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 4647.
51. Posner G.H., Witten C.E., McFarland P.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5106.
52. Cahiez G., Laboue B. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 7369.
53. Гольдфарб Я.Л., Сморгонский Л.М. // Журн. общ. химии. 1938. Т. 8. С. 1516.
54. Friour G., Cahiez G., Normant J.F. // Synthesis. 1985. P. 50.
55. Friour G., Cahiez G., Normant J.F. // Ibid. 1984. P. 37.
56. Cahiez G. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 1239.
57. Cahiez G., Alexakis A., Normant J.F. // Synth. Commun. 1979. V. 9. P. 639.
58. Cahiez G., Rivas-Enterrios J., Granger-Veyron H. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 4441.
59. Cahiez G., Rivas-Enterrios J., Clery P. // Ibid. 1988. V. 29. P. 3659.
60. Cahiez G., Normant J.F. // Ibid. 1977. P. 3383.
61. Cahiez G., Figadere B. // Ibid. 1986. V. 26. P. 4445.
62. Leznoff C.C., Yedidia V. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 287.
63. Reetz M.T. Organotitanium reagents in organic synthesis. Berlin: Springer Verlag, 1986. 236 p.
64. Weidmann B., Seebach D. // Angew. Chem. 1983. B. 95. S. 12.
65. Reetz M.T. // Topics in current chemistry. Berlin: Springer Verlag, 1982. V. 106. P. 1.
66. Hiyama T., Obayashi M., Nakamura A. // Organometallics. 1982. V. 1. P. 1249.
67. Hiyama T., Sawahata M., Obayashi M. // Chem. Lett. 1983. P. 1237.
68. Cahiez G., Chavant P.-Y. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 7373.
69. Cahiez G., Alami M. // Ibid. 1986. V. 27. P. 569.
70. Kharasch M.S., Hancock J.W., Nudenberg W., Tawney P.O. // J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 322.
71. Kharasch M.S., Tawney P.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 2308.
72. Cahiez G., Alami M. // Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 4163.
73. Cuvigny T., Normant H. // Bull. Soc. chim. France. 1961. P. 2423.
74. Holmberg C. // Liebig's Ann. Chem. 1981. S. 748.
75. Gupta S.D., Sunthakar S.V. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 1334.
76. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1154.
77. Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю. и др. // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. С. 200.
78. Касаткин А.Н., Романова Т.Ю., Цыпышев О.Ю., Толстиков Г.А. // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. С. 470.
79. Cahiez G., Alami M. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 3541.
80. Posner G.H. // Organic reactions / Ed. W.G. Dauben N.Y.: Wiley, 1972. V. 19. P. 1.
81. Cahiez G., Alami M. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 7365.
82. Matsuzawa S., Horiguchi Y., Nakamura E., Kuwajima I. // Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 349.
83. Bourgain-Commercon M., Foulon J.-P., Normant J.F. // J. Organometal. Chem. 1982. V. 228. P. 321.
84. Hayami H., Sato M., Kanemoto S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4491.
85. Tückmantel W., Oshima K., Nozaki H. // Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 1581.
86. Wakamatsu K., Nonaka T., Okuda Y. et al. // Tetrahedron. 1986. V. 42. P. 4427.
87. Fleming I., Newton T.W., Roessler F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1981. V. 1. P. 2527.

88. Hibino J., Matsubara S., Morizawa Y., Oshima K. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 2151.
89. Piers E., Chong J.M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. P. 934.
90. Westmijze H., Ruitenbergh K., Meiger J., Vermeer P. // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 2797.
91. Hibino J., Nakatsukasa S., Fugami K. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 6416.
92. Fugami K., Hibino J., Nakatsukasa S. et al. // *Tetrahedron.* 1988. V. 44. P. 4277.
93. Fugami K., Nakatsukasa S., Oshima K. et al. // *Chem. Lett.* 1986. P. 869.
94. Chan T.H., Fleming I. // *Synthesis.* 1979. P. 761.
95. Okuda Y., Sato M., Oshima K., Nozaki H. // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 2015.
96. Fugami K., Oshima K., Utimoto K., Nozaki H. // *Ibid.* 1986. V. 27. P. 2161.
97. Hoffman R.W. // *Angew. Chem.* 1982. B. 94. S. 569.
98. Reetz M.T. // *Ibid.* 1984. B. 96. S. 542.
99. Zhu L., Wehmeyer R.M., Rieke R.D. // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. P. 1445.

Институт органической химии
УрО РАН, Уфа

ORGANIC DERIVATIVES OF MANGANESE(II) IN THE ORGANIC SYNTHESIS

Kasatkin A.N., Tsypyshev O.Yu., Romanova T.Yu., Tolstikov G.A.

Literature data on the application of organic Mn(II) compounds as reagents for the organic synthesis have been generalized. Methods for their preparation and application in the reactions of acyl, alkenyl- and allyldemetallation, 1,2- and 1,4-addition to carbonyl substrates have been reviewed. The reactions of manganese derivatives with Mn—Si and Mn—Sn bonds have been discussed.

The bibliography includes 99 references.