

Мезитилен(аллен)дикарбонилхром (V). В раствор мезитилентрикарбонилхрома (130 мг, 0.5 ммоль) в 120 мл бензола пропускали газообразный аллен до насыщения, затем подвергали УФ-облучению в течение 1 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток кристаллизовали из гексана. Получили 60 мг (45%) кристаллов красного цвета алленового комплекса хрома V. ИК-спектр (гексан), $\nu_{CO}/\text{см}^{-1}$: 1886 (о.с), 1933 (о.с). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.25 (т, 2 H, =CH $_2$, $^2J = 3.2$); 2.07 (с, 9 H, Me); 5.24 (с, 3 H, H $_{Ar}$); 5.47 (т, 1 H, CH $_{anti}$, $^4J_{H,H} = 3.2$); 6.28 (т, 1 H, CH $_{syn}$, $^4J_{H,H} = 3.2$).

Мезитилен(метоксиаллен)дикарбонилхром (VI). А. УФ-облучение. К раствору 0.26 г (1 ммоль) мезитилентрикарбонилхрома в 130 мл бензола добавили 0.5 мл метоксиаллена, и реакционную массу подвергали УФ-облучению в течение 30 мин. Полученный раствор красно-оранжевого цвета профильтровали и упарили досуха. Остаток экстрагировали пентаном и выдержали в сухом льду ~14 ч. Выпавшие кристаллы отделили. Из маточного раствора дополнительно выделили 0.06 г соединения VI. Общий выход 0.1 г (34%). По данным спектроскопии ЯМР ^1H продукт содержит только два изомера: VIa и VIb. ИК-спектр (гексан), $\nu_{CO}/\text{см}^{-1}$: 1884 (о.с), 1933 (о.с). Спектр ЯМР ^1H (C $_6\text{D}_6$, δ , м.д., J/Гц): 1.66 (с, 9 H, Me); 1.78 (с, 2 H, CH $_2$); 3.75 (с, 3 H, OMe); 4.39 (с, 3 H, H $_{Ar}$); 7.76 (т, 1 H, H $_{anti}$, $^4J = 2.8$) (VIa), 58%; 1.61 (д, 2 H, =CH $_2$, $^4J = 2.8$); 1.782 (с, 9 H, Me); 3.55 (с, 3 H, OMe); 4.39 (с, 3 H, H $_{Ar}$); 6.56 (т, 1 H, H $_{syn}$, $^4J = 2.8$) (VIb), 42%. Найдено (%): C, 60.05; H, 6.03. C $_{15}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$. Вычислено (%): C, 60.40; H, 6.08.

Б. Из борфторида мезитилендикарбонил(аллил)хрома VII. К раствору 0.36 г комплекса VII в 50 мл ацетона добавили 0.5 мл метоксиаллена и 0.5 мл диэтиламина. Перемешивали 2 ч при ~20 °С, растворитель удалили в вакууме, остаток экстрагировали гексаном. Экстракт профильтровали, упарили до минимального объема и выдержали в сухом льду ~14 ч. Выпавшие кристаллы отделили и высушили. Получили 0.18 г (50%) кристаллов оранжевого цвета VI. По данным спектроскопии ЯМР ^1H (C $_6\text{D}_6$) процентное соотношение VIa : VIb : VIc = 41 : 56 : 3.

Мезитилен(трет-бутоксисаллен)дикарбонилхром (VI' a,b). Аналогично VIa,b (метод А) из 0.26 г (1 ммоль) мезитилентрикарбонилхрома в 130 мл бензола и 0.5 мл трет-бутоксисаллена получили смесь VI' a,b в виде масла. После высушивания в вакууме и растворения в C $_6\text{D}_6$ образец проанализировали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (см. табл. 2).

Реакции бутадиенильных комплексов с NaBH $_4$. Комплексы (η^6 -1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$)Cr(CO) $_2$ (η^2 -H $_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$) (IXa—c). К водному раствору комплекса Xa (111 мг, 0.3 ммоль) при интенсивном перемешивании добавляли NaBH $_4$ (120 мг, 0.3 ммоль) до обесцвечивания водного слоя, экстрагировали эфиром до бесцветных вытяжек, эфирный раствор отделили, промыли водой и высушили Na $_2\text{SO}_4$. Летучие материалы удалили в вакууме. Перекристаллизация остатка из гексана дала кристаллы оранжевого цвета IXa—c (70 мг, 82%). ИК-спектр (гексан), $\nu_{CO}/\text{см}^{-1}$: 1883, 1930. По данным спектроскопии ЯМР ^1H свежевыделенного образца (см. табл. 4) в нем присутствуют, как и в метоксиалленовом комплексе хрома VI, все три возможных изомера IXa, IXb и IXc, причем последний заметно преобладает (~80%). Изомер IXc постепенно полностью превращается в комплексы IXa (40%) и IXb (60%).

Комплекс (η^6 -1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$)Cr(CO) $_2$ (η^2 -2,3-H $_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) (XIb). Аналогично из 190 мг (0.5 ммоль) комплекса Xb и 40 мг (1 ммоль) NaBH $_4$ получены кристаллы оранжевого цвета XIc (118 мг, 80%). ИК-спектр (гексан) $\nu_{CO}/\text{см}^{-1}$: 1879, 1928. Спектр ЯМР ^1H (C $_6\text{D}_6$, δ , м.д., J/Гц): 1.35 (септ, 2 H, =CH $_2$, $^5J = 1.9$); 1.72 (с, 9 H, Me $_{Ar}$); 2.29 (т, 3 H, =C(CH $_3$)Me, $^5J = 2.2$); 2.39 (т, 3 H, =CMe(CH $_3$), $^5J = 1.7$); 4.44

(с, 3 H, H $_{Ar}$). Найдено (%): C, 65.05; H, 6.70. C $_{16}\text{H}_{20}\text{CrO}_2$. Вычислено (%): C, 64.85; H, 6.80.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-04745).

Список литературы

1. А. М. Табер, И. В. Калечиц, Аллен, Химия, Москва, 1975, с. 32.
2. B. L. Shaw, A. J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta, Rev.*, 1973, 7, 1.
3. S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, 14, 245.
4. F. L. Bowden, R. Giles, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, 20, 81.
5. T. Baia, S. Ma, G. Jia, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, 423.
6. M. Franck-Neumann, F. Brion, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 688.
7. М. И. Рыбинская, В. В. Кривых, О. В. Гусев, Е. С. Ильминская, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, 2839 [М. I. Rybinskaya, V. V. Krivykh, O. V. Gusev, E. S. Il'minskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1981, 30, 2371].
8. Е. С. Тайц, П. В. Петровский, В. В. Кривых, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 1168 [E. S. Taits, P. V. Petrovskii, V. V. Krivykh, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1999, 48, 1157].
9. W. A. Herrmann, J. Weichmann, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 1982, 94, 545; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 551.
10. D. L. Hughes, A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 992.
11. J. Wolf, H. Werner, *Organometallics*, 1987, 6, 1164.
12. I. Y. Wu, J. H. Tsai, B. C. Huang, S. C. Chen, Y. C. Lin, *Organometallics*, 1993, 12, 3971.
13. C. P. Casey, J. T. Brady, *Organometallics*, 1998, 17, 4620.
14. J. Ipaktschi, P. Rooshenas, A. Dülmer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 1456.
15. R. Serres, Y. Ortin, N. Luga, G. Lavigne, *Organometallics*, 2008, 27, 2078—2091.
16. B. Ben-Shoshan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2231.
17. K. Vriese, H. C. Volger, A. P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 21, 467.
18. B. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2160.
19. J. Pu, T. S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics*, 1992, 11, 3232.
20. В. В. Кривых, М. В. Барыбин, П. В. Петровский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1994, 1488 [V. V. Krivykh, M. V. Barybin, P. V. Petrovskii, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1994, 43, 1141].
21. D. Lentz, S. Willemsen, *Organometallics*, 1999, 18, 3962.
22. A. Collado, M. A. Esteruelas, F. Lopez, J. L. Mascarenas, E. Onate, B. Trillo, *Organometallics*, 2010, 29, 4966—4974.
23. В. В. Кривых, Дисс. д-ра хим. наук, ИНЭОС РАН, Москва, 2013, с. 158.
24. В. В. Кривых, Е. С. Тайц, М. И. Рыбинская, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, 2866 [V. V. Krivykh, E. S. Taits, M. I. Rybinskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1987, 36, 2663].
25. V. V. Krivykh, I. V. Glukhov, *Mendeleev Commun.*, 2010, 20, 177.
26. A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivykh, P. V. Petrovskii, V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *J. Organometal. Chem.*, 1978, 162, 323.
27. Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivykh, V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *J. Organometal. Chem.*, 1976, 117, C81.

Поступила в редакцию 26 января 2017;
после доработки — 11 апреля 2017