

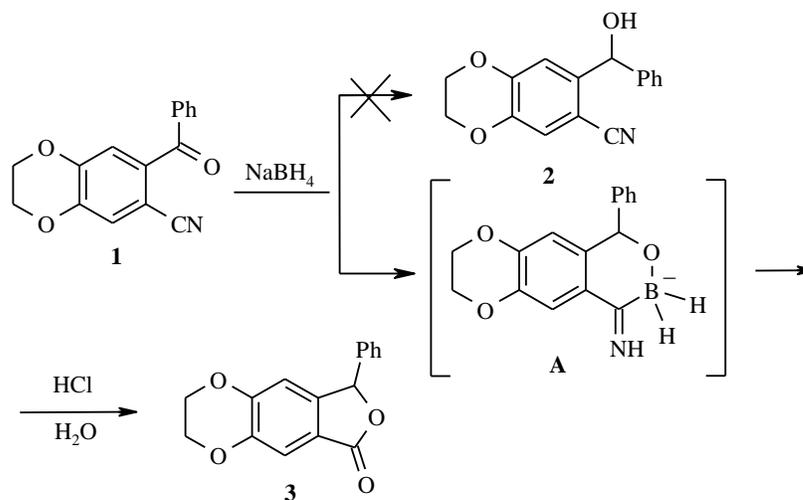
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОПОСРЕДОВАННЫЙ ГИДРОЛИЗ БЕНЗОНИТРИЛА, ИНИЦИИРУЕМЫЙ NaBH_4

Ключевые слова: 3-фенил-5,6-этилендиоксифталид, 2-циано-4,5-этилендиокси-бензофеноны, опосредованный гидролиз.

Известно, что нитрилы бензойных кислот не взаимодействуют с NaBH_4 , в то время как под действием диборана они способны восстанавливаться до бензиламинов. Различие в восстановительной активности указанных гидридов бора было объяснено способностью диборана, в отличие от NaBH_4 , координироваться по атому азота цианогруппы, что увеличивает активность атома углерода последней по отношению к нуклеофильной атаке атома водорода связи В–Н [1].

Преследуя цель осуществить синтез *орто*-цианозамещенных бензгидролов типа **2**, необходимых для изучения внутримолекулярных кислотно-катализируемых циклизаций, и принимая во внимание инертность цианогруппы в условиях восстановления NaBH_4 , мы предприняли попытку осуществить восстановление карбонильной группы в 2-циано-4,5-этилендиоксибензофеноне до спиртовой под действием указанного восстановителя. Однако оказалось, что в условиях, в которых, например, этилендиоксибензофеноны, содержащие в *орто*-положении амидные фрагменты, легко образуют соответствующие бензгидролы [2], циано-бензофенон **1** с высоким выходом превращается в 3-фенилзамещенный фталид **3**, а не в соединение **2**.



Полученный результат может быть интерпретирован как последовательность реакций восстановления карбонильной группы, опосредованного гидролиза цианогруппы и внутримолекулярной циклизации. Мы предполагаем, что за опосредованный гидролиз цианогруппы может быть ответственен интермедиат типа **A**, образующийся, по-видимому, уже в условиях восстановления.

Спектр ЯМР ^1H снят на приборе Varian VXR-400 (400 МГц) в CDCl_3 , стандарт – остаточный CHCl_3 в CDCl_3 . Масс-спектр получен на приборе Finnigan MAT. INCOS 50 (ЭУ, 70 эВ).

3-Фенил-5,6-этилендиоксифталид (3). К суспензии 0.38 г (0.01 моль) NaBH_4 в 32 мл этанола в течение 30 мин при перемешивании прибавляют 2.61 г (0.01 моль) 2-циано-4,5-этилендиоксибензофенона (**1**). Реакционную смесь нагревают до 40–50 °С и оставляют на 1 сут при комнатной температуре, после чего к ней прибавляют по каплям 10% раствор HCl до слабокислой реакции, выливают в 150 мл воды и кипятят 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2.35 г (88%) соединения **3**. Т. пл. 167–168 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 4.26–4.31 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.26 (1H, с, CHC_6H_5); 6.75 (1H, с, H-4); 7.24–7.28 (2H, м) и 7.35–7.38 (3H, м, ArH); 7.40 (1H, с, H-7). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 [$\text{M}]^+$ (78); 239 (23); 191 (26); 168 (32); 163 (100); 152 (10); 139 (90); 134 (31); 127 (12); 105 (32); 89 (12); 77 (84); 74 (24); 69 (18);

63 (36); 50 (90); 39 (19). Найдено, %: С 71.41; Н 4.32. $C_{16}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 71.63; Н 4.51.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Тэннант, в кн. *Общая органическая химия*, Химия, Москва, 1982, т. 3, с. 675.
2. Р. А. Газзаева, М. И. Хасанов, С. С. Мочалов, Н. С. Зефилов, *ХГС*, 941 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 799 (2007)].

М. И. Хасанов, С. С. Мочалов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия
e-mail: ssmoch@org.chem.msu.ru

Поступило 16.01.2008