

УДК 547. 567

АРИЛНАФТОХІНОНИ. 7. СИНТЕЗ АНГУЛЯРНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ НА ОСНОВІ 2-АРИЛ-1,4-НАФТОХІНОНІВ

Р. Мартяк*, М. Роговик, Т. Несторук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: martyak@ukr.net*

Реакцією арендіазонієвих солей з 1,4-нафтохіноном в умовах купрумкatalізу синтезовано 2-арил-1,4-нафтохінони. Взаємодією арилнафтохінонів з етан-1,2-діаміном отримано конденсовані гетероцикли – похідні 5-арилбензо[*f*]хіноксаліну. Реакцією 2-арил-1,4-нафтохінонів з 2-амінобензентіолом, 2-амінофенолом та бензен-1,2-діаміном одержано ангулярні гетероциклічні системи – 6-арилбензо[*a*]фено-тіазини, 6-арилбензо[*a*]феноксазини та 6-арилбензо[*a*]феназини, відповідно.

Ключові слова: 2-арил-1,4-нафтохінони, бензо[*f*]хіноксаліни, бензо[*a*]фено-тіазини, бензо[*a*]феноксазини, бензо[*a*]феназини.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.302>

1. Вступ

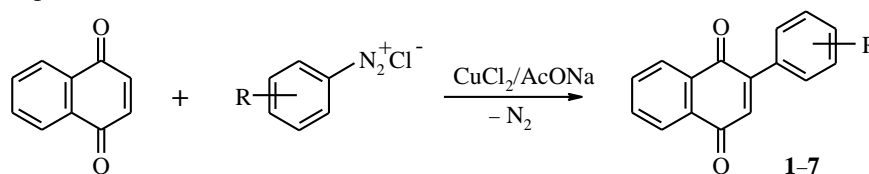
Хінони належать до високореакційноздатних органічних сполук. У літературі описано синтетичні можливості одержання гетероциклів, до складу яких входить атом нітрогену на основі незаміщених та монозаміщених 1,4-нафтохінонів, а також 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону [1–8]. Проте отримання нітрогеновмісних гетероциклів на основі 2-арил-1,4-нафтохінонів досліджено значно менше [9, 10]. Практично важливою групою реакцій, що ведуть до утворення гетероциклічних сполук з атомами нітрогену в циклі, є взаємодія арилнафтохінонів з аліфатичними та ароматичними діамінами та їх похідними [9].

З іншого боку, серед конденсованих нітрогеновмісних гетероциклів – похідних хіноксаліну, феноксазину, феназину, фенотіазину – знайдено практично корисні речовини, для яких зафіксовано протипухлинні, протипаразитарні, антимикробні та інші види біологічної активності [11]. Ряд похідних азинів – лікарські засоби, що володіють антихолінергічною, нейролептичною, анальгетичною, антидіабетичною, протималярійною, антигістамінною та антиаритмічною дією [12, 13]. Зокрема, феноксазиновий цикл становить структурний фрагмент антибіотиків групи *актиноміцину*, а хіноксаліновий – пептидного антибіотика *ехіноміцину* [14]. Основними представниками групи ариламинових барвників є похідні феназину, фенотіазину та феноксазину. Феназини також широко застосовують у галузі органічної електроніки, наприклад, вони інтегровані в сонячні елементи та пристрої з органічним світлодіодом (OLED) [15].

2. Результати досліджень та їх обговорення

У попередній публікації ми запропонували способи отримання нітрогеновмісних гетероциклів, які полягали у взаємодії деяких аліфатичних та ароматичних амінів з арилнафтохінонами [16]. У продовження наших досліджень ми описуємо результати, одержані під час опрацювання способів синтезу конденсованих гетероциклічних сполук ангулярної будови на основі доступних 2-арил-1,4-нафтохінонів.

Зручним методом синтезу арилнафтохінонів є взаємодія ароматичних солей діазонію у середовищі водної мурашиної кислоти за присутності ацетату натрію в умовах каталітичної дії сполук купруму з 1,4-нафтохіноном (арилування за Мерсвейном) [17] (схема 1). Реакція відбувається за температури 30–40 °С, виходи арилнафтохінонів **1–7** становлять 30–55 %.



R = H (**1**), 4-Me (**2**), 2-CO₂Me (**3**), 4-Cl (**4**), 4-Br (**5**), 3-NO₂ (**6**), 3,4-Cl₂ (**7**)

Схема 1. Синтез 2-арил-1,4-нафтохінонів
Scheme 1. Synthesis of 2-aryl-1,4-naphthoquinones

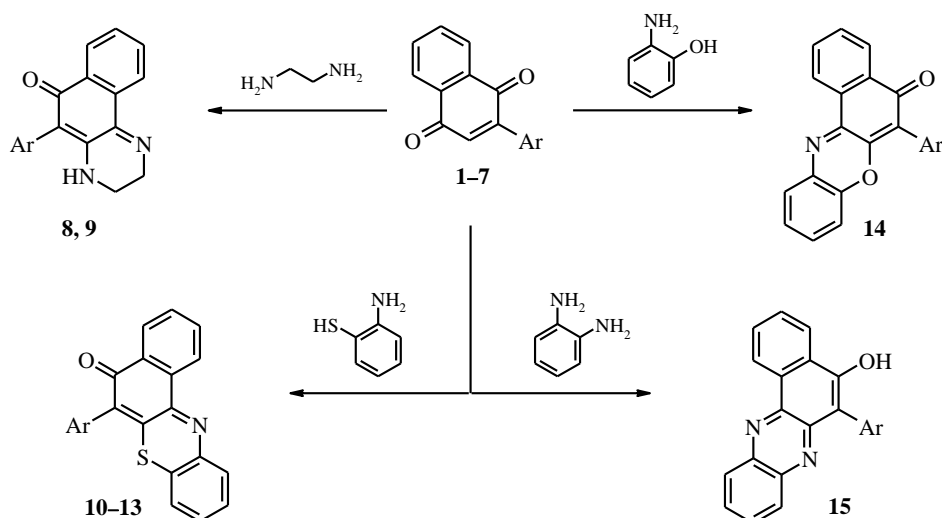
Будову сполук **1–7** підтверджено даними елементного аналізу, а у випадку хінону **7** також спектроскопією ¹H- та ¹³C ЯМР. У спектрі ¹H ЯМР арилнафтохінону **7** присутній характерний сигнал протона C₃-H хінонового циклу (синглет 7,25 м. ч.), сигнали протонів арильного замісника (мультиплет в області 7,85–7,98 м. ч.), а також сигнали ароматичних протонів нафтохінонового циклу (дублети в області 7,55–7,80 м. ч. та мультиплет – 8,00–8,15 м. ч.).

У літературі описано чимало способів отримання гетероциклічних сполук з атомами нітрогену в циклі (хіноксалінів, феназінів, фенотіазинів, феноксазинів), в основі яких лежить взаємодія 1,4- та 1,2-хінонів з аліфатичними та ароматичними діамінами та їх похідними [2–7]. З огляду на це, ми дослідили взаємодію синтезованих арилнафтохінонів **1–7** з деякими біфункційними амінами.

З'ясовано, що взаємодія 2-арил-1,4-нафтохінонів **1–7** з етан-1,2-діаміном в діоксані відбувається за кімнатної температури і завершується замиканням хіноксалінового циклу й утворенням відповідних 5-арил-3,4-дигідробензо[*f*]-хіноксалін-6(2*H*)-онів **8, 9** (схема 2). Зважаючи на те, що у взаємодії хінонів з аліфатичними діамінами можуть утворитися нециклічні продукти приєднання аміну до кратних зв'язків хінонового циклу, доцільно надійно визначити будову продуктів циклоконденсації. Зокрема, у спектрі сполуки **9** присутні характерні сигнали метиленових груп частково гідрованого хіноксалінового циклу в області 3,31 і 3,91 м. ч., а також сигнал аміногрупи – широкий синглет 7,56 м. ч., що відповідає одному протону. Натомість немає сигналів первинної аміногрупи, які були б характерні для нециклічного продукту реакції.

Відомо, що похідні 1,4-бензо- та 1,4-нафтохінонів енергійно взаємодіють з тільними реагентами [18]. За присутності у цих реагентах інших функціональних груп, зокрема аміногрупи, можлива внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням

гетероциклічного кільця [10]. З цією метою ми дослідили взаємодію 2-арил-1,4-нафтохінонів **1–7** з 2-амінобензентіолом. Отже, з середніми виходами отримали 6-арил-5*H*-бензо[*a*]фенотіазин-5-они **10–13** (схема 2). Реакція відбувається доволі легко за кімнатної температури – простежується швидка зміна забарвлення реакційної суміші, кристалічний осад продуктів гетероциклізації утворюється вже за декілька годин. Будову бензо[*a*]фенотіазинів **10–13** підтверджено даними елементного аналізу та спектроскопії ¹H ЯМР.



Ar = C₆H₅ (**10**), 2-CO₂MeC₆H₄ (**11**), 4-ClC₆H₄ (**8**, **12**), 4-BrC₆H₄ (**9**, **13**), 3-NO₂C₆H₄ (**14**), 3,4-Cl₂C₆H₃ (**15**)

Схема 2. Синтез ангулярних гетероциклів на основі 2-арил-1,4-нафтохінонів
Scheme 2. Synthesis of angular heterocycles from 2-aryl-1,4-naphthoquinones

Дещо складніше виявилось отримати похідні феноксазину та феназину **14**, **15**. Довготривале кип'ятіння в діоксані арилнафтохінонів з відповідними заміщеними в *орто*-положенні ароматичними амінами не завершувалось циклізацією – виділялися вихідні компоненти. Лише проведення реакції в жорстких умовах (160–170 °С, 10 год, запаяна ампула) дало змогу отримати заміщені феноксазини та феназини **14**, **15** з невисокими виходами (схема 2). Така суттєва відмінність у реакційній здатності досліджуваних амінів очевидно пов'язана з вищою нуклеофільністю тіольної групи 2-амінобензентіолу порівняно з аміно- чи гідроксильною групами.

3. Висновки

Показано, що зручним та ефективним методом одержання 2-арил-1,4-нафтохінонів є реакція арилювання 1,4-нафтохінону ароматичними солями діазонію. З'ясовано, що арилнафтохінони виявляють хімічну активність в реакціях з біфункційними аліфатичними та ароматичними амінами і можуть бути застосовані для синтезу нітрогеновмісних поліядерних ангулярних гетероциклічних сполук – похідних бензо[*f*]хіноксаліну, бензо[*a*]фенотіазину, бензо[*a*]феноксазину, бензо[*a*]феназину.

2. Матеріали та методика експерименту

Температури плавлення синтезованих сполук визначали у відкритих капілярних трубках і не відкоректовували. Спектри ^1H - та ^{13}C ЯМР записували на приладах Bruker DRX500 (500 МГц) (сполука **9**) та Varian Mercury (400 МГц) (сполуки **7**, **12**, **13**), розчинники – ДМСО- d_6 та ДМСО- d_6 + CCl_4 . Хімічні зміщення (δ , м. ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2,50 м. ч.), константи спин-спінової взаємодії зазначено у герцах.

Загальна методика синтезу 2-арил-1,4-нафтохінонів 1–7. До суміші 3,2 г (0,02 моль) 1,4-нафтохінону, 6,8 г (0,05 моль) натрій ацетату тригідрату, 0,5 г купрум(II) хлориду дигідрату у 40 мл мурашиної кислоти і 10 мл води за температури 35–40 °С і перемішування прикапували розчин арендіазонієвої солі, попередньо приготований повільним додаванням насиченого водного розчину 1,4 г (0,02 моль) натрій нітриту за температури 0 °С до суміші 0,02 моля відповідного ароматичного аміну, 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і 20 мл води. Реакційну суміш перемішували до припинення виділення азоту (2–4 год) і залишали за кімнатної температури на 24 год. Утворений осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою, висушували і перекристалізовували з відповідного розчинника.

2-Феніл-1,4-нафтохінон 1: Вихід 45 %. Світло-коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 117\text{--}118$ °С (етанол) (115–117 °С [19]). Знайдено, %: С 82,15; Н 4,33. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Обчислено, %: С 82,04; Н 4,30.

2-(4-Метилфеніл)-1,4-нафтохінон 2: Вихід 37 %. Світло-жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 101\text{--}102$ °С (етанол) (103–104 °С [19]). Знайдено, %: С 82,11; Н 4,78. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Обчислено, %: С 82,24; Н 4,87.

2-(2-Метоксикарбонілфеніл)-1,4-нафтохінон 3: Вихід 43 %. Бежеві кристали; $T_{\text{пл}} = 110\text{--}111$ °С (етанол). Знайдено, %: С 74,08; Н 4,08. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Обчислено, %: С 73,97; Н 4,14.

2-(4-Хлорофеніл)-1,4-нафтохінон 4: Вихід 31 %. Жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 175\text{--}176$ °С (етанол–ДМФА, 1:1). Знайдено, %: С 71,68; Н 3,43. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClO}_2$. Обчислено, %: С 71,52; Н 3,38.

2-(4-Бромфеніл)-1,4-нафтохінон 5: Вихід 55 %. Жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 167\text{--}168$ °С (етанол–ДМФА, 1:1). Знайдено, %: С 61,24; Н 2,86. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrO}_2$. Обчислено, %: С 61,37; Н 2,90.

2-(3-Нітрофеніл)-1,4-нафтохінон 6: Вихід 52 %. Світло-жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 213\text{--}214$ °С (ДМФА) (214 °С [20]). Знайдено, %: С 68,91; Н 3,23. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4$. Обчислено, %: С 68,82; Н 3,25.

2-(3,4-Дихлорофеніл)-1,4-нафтохінон 7: Вихід 50 %. Жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 205\text{--}206$ °С (ДМФА) (203–204 °С [21]). ^1H ЯМР δ : 7,25 с (1H, 3-H), 7,61 д і 7,76 д (1H+1H, $J = 8,0$, 5,8-H₂), 7,85–7,98 м (3H, C_6H_3), 8,00–8,15 м (2H, 6,7-H₂). ^{13}C ЯМР δ : 126,0; 127,1; 130,3; 130,8; 131,4; 132,0; 132,1; 132,5; 132,9; 134,4; 134,7; 134,8; 135,9; 145,6; 183,8 (C=O), 185,0 (C=O). Знайдено, %: С 63,20; Н 2,61. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$. Обчислено, %: С 63,39; Н 2,66.

Загальна методика синтезу 5-арил-3,4-дигідробензо[*f*]хіноксалін-6(2H)-онів 8, 9. До розчину 2 ммоль відповідного нафтохінону **4**, **5** в 10 мл діоксану додавали 0,4 мл етан-1,2-діаміну (50 %-ний водний розчин). Реакційну суміш перемішували та залишали на 24 год за кімнатної температури. Утворений осад відфільтровували, промивали на фільтрі спиртом та перекристалізовували з суміші етанол–ДМФА, 3:1.

5-(4-Хлорофеніл)-3,4-дигідробензо[*f*]хіноксалін-6(2*H*)-он 8: Вихід 63 %. Оранжеві кристали; $T_{\text{пл}} = >300$ °C (розкл.). Знайдено, %: С 69,89; Н 4,17; N 9,13. $C_{18}H_{13}ClN_2O$. Обчислено, %: С 70,02; Н 4,24; N 9,07.

5-(4-Бромофеніл)-3,4-дигідробензо[*f*]хіноксалін-6(2*H*)-он 9: Вихід 69 %. Оранжеві кристали; $T_{\text{пл}} = >300$ °C (розкл.). 1H ЯМР δ : 3,31 м (2H, CH_2), 3,91 м (2H, CH_2), 7,30 д (2H, $J = 8,5$, C_6H_4), 7,38–7,44 м (1H, ArH), 7,56 ш.с (1H, NH), 7,60 д (2H, $J = 8,5$, C_6H_4), 7,64–7,70 м (1H, ArH), 8,25 д (1H, $J = 8,0$, ArH), 8,84 д (1H, $J = 8,0$, ArH). Знайдено, %: С 61,09; Н 3,65; N 7,98. $C_{18}H_{13}BrN_2O$. Обчислено, %: С 61,21; Н 3,71; N 7,93.

Загальна методика синтезу 6-арил-5*H*-бензо[*a*]фенотіазин-5-онів 10–13. До розчину 1,6 ммоль відповідного нафтохінону **1**, **3–5** в 7 мл діоксану додавали 0,2 г (1,6 ммоль) 2-амінобензентіолу. Реакційну суміш перемішували і залишали за кімнатної температури на 24 год. Утворений осад відфільтровували, промивали на фільтрі спиртом, висушували та перекристалізовували з 1,2-дихлоретану.

6-Феніл-5*H*-бензо[*a*]фенотіазин-5-он 10: Вихід 67 %. Червоно-коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 278$ – 279 °C (розкл.). Знайдено, %: С 77,98; Н 3,81; N 4,02; S 9,40. $C_{22}H_{13}NOS$. Обчислено, %: С 77,85; Н 3,86; N 4,13; S 9,45.

6-(2-Метоксикарбонілфеніл)-5*H*-бензо[*a*]фенотіазин-5-он 11: Вихід 62 %. Червоно-коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 284$ – 285 °C (розкл.). Знайдено, %: С 72,65; Н 3,83; N 3,61; S 8,14. $C_{24}H_{15}NO_3S$. Обчислено, %: С 72,53; Н 3,80; N 3,52; S 8,07.

6-(4-Хлорофеніл)-5*H*-бензо[*a*]фенотіазин-5-он 12: Вихід 71 %. Темно-червоні кристали; $T_{\text{пл}} = 277$ – 278 °C (розкл.). 1H ЯМР δ : 7,41 д (1H, $J = 7,6$, ArH), 7,51 д (2H, $J = 8,4$, C_6H_4), 7,54–7,60 м (1H+1H, ArH), 7,62 д (2H, $J = 8,4$, C_6H_4), 7,85–7,99 м (1H+1H, ArH), 8,00 д (1H, $J = 7,6$, ArH), 8,09 д (1H, $J = 7,6$, ArH), 8,89 д (1H, $J = 7,6$, ArH). Знайдено, %: С 70,79; Н 3,17; N 3,68; S 8,53. $C_{22}H_{12}ClNOS$. Обчислено, %: С 70,68; Н 3,24; N 3,75; S 8,58.

6-(4-Бромофеніл)-5*H*-бензо[*a*]фенотіазин-5-он 13: Вихід 73 %. Темно-червоні кристали; $T_{\text{пл}} = 309$ – 310 °C (розкл.). 1H ЯМР δ : 7,35 д (2H, $J = 8,4$, C_6H_4), 7,49–7,64 м (1H+1H, ArH), 7,70 д (1H, $J = 7,6$, ArH), 7,78 д (2H, $J = 8,4$, C_6H_4), 7,86–7,98 м (1H+1H, ArH), 8,01 д (1H, $J = 7,6$, ArH), 8,21 д (1H, $J = 7,6$, ArH), 8,90 д (1H, $J = 7,6$, ArH). Знайдено, %: С 63,26; Н 2,92; N 3,38; S 7,73. $C_{22}H_{12}BrNOS$. Обчислено, %: С 63,17; Н 2,89; N 3,35; S 7,67.

Синтез 6-(3-нітрофеніл)-5*H*-бензо[*a*]феноксазин-5-ону 14. До розчину 0,7 г (2,5 ммоль) 2-(3-нітрофеніл)-1,4-нафтохінону **6** в 15 мл діоксану додавали 0,27 г (2,5 ммоль) 2-амінофенолу. Реакційну суміш нагрівали в запаяній ампулі за температури 160–170 °C впродовж 10 год. Після охолодження отриманий осад відфільтровували, промивали на фільтрі спиртом і перекристалізовували з 1,2-дихлоретану. Вихід 47 %. Оранжеві кристали; $T_{\text{пл}} = 319$ – 320 °C (розкл.). Знайдено, %: С 71,88; Н 3,35; N 7,79. $C_{22}H_{12}N_2O_4$. Обчислено, %: С 71,74; Н 3,28; N 7,61.

Синтез 6-(3,4-дихлорофеніл)бензо[*a*]феназин-5-олу 15. До розчину 0,7 г (2,3 ммоль) 2-(3,4-дихлорофеніл)-1,4-нафтохінону **7** в 10 мл діоксану додавали 0,25 г (2,3 ммоль) бензен-1,2-діаміну. Реакційну суміш нагрівали в запаяній ампулі за температури 160–170 °C впродовж 10 год. Після охолодження отриманий осад відфільтровували, промивали на фільтрі спиртом і перекристалізовували з суміші ДМФА–етанол, 2:1. Вихід 51 %. Червоно-фіолетові кристали; $T_{\text{пл}} = 267$ – 268 °C (розкл.). Знайдено, %: С 67,48; Н 3,01; N 7,10. $C_{22}H_{12}Cl_2N_2O$. Обчислено, %: С 67,54; Н 3,09; N 7,16.

1. Akatsuka M., Yoshinaga S. Studies on quinones. IV. On the reaction of naphthoquinone derivatives with 2-aminothiophenol // *Yakugaku Zasshi*. 1970. Vol. 90, No. 2. P. 154–159. DOI: https://doi.org/10.1248/yakushi1947.90.2_154
2. Kallmayer H. J. Synthese und Eigenschaften alkylierter Aminonaphthochinone // *Arch. Pharm.* 1974. Bd. 307, Nr. 10. S. 806–814. DOI: <https://doi.org/10.1002/ardp.19743071014>
3. Kallmayer H.-J., Seyfang K.-H. Chinon-Amin-Reaktionen, 4. 2,3,4-Trihydrobenzo[f]chinoxalin-6-one // *Arch. Pharm.* 1980. Bd. 313, Nr. 7. S. 603–611. DOI: <https://doi.org/10.1002/ardp.19803130705>
4. Kallmayer H.-J., Seyfang K. Chinon-Amin-Reaktionen, 9. Umsetzungen von 1,4-Naphthochinonen mit N-substituierten Ethylendiaminen // *Arch. Pharm.* 1984. Bd. 317, Nr. 9. S. 743–749. DOI: <https://doi.org/10.1002/ardp.19843170903>
5. Agarwal N. L., Mital R. L. Angular heterocycles. The reaction of N-(3-chloro-1,4-dihydro-1,4-dioxo-2-naphthyl)acetamide with isoelectric bifunctional aromatic amines // *Z. Naturforsch.* 1976. Vol. 31b, No. 1. P. 106–110.
6. Agarwal N. L., Ghosh S., Tripathi A. K., Atal C. K. Angular heterocycles. A convenient synthesis of 6-N-(acetylanilino)-5H-benzo[a]phenothiazin-5-one, 6-N-(acetylanilino)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-ones and their derivatives // *J. Heterocyclic Chem.* 1984. Vol. 21, No. 2. P. 509–512. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570210248>
7. VanAllan J. A., Reynolds G. A. Polynuclear heterocycles. VI. The reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone with aromatic amines // *J. Org. Chem.* 1963. Vol. 28, No. 4. P. 1019–1022. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01039a035>
8. Agarwal N. L., Schäfer W. Quinone chemistry. Reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone with *o*-aminophenols under various conditions // *J. Org. Chem.* 1980. Vol. 45, No. 11. P. 2155–2161. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01299a024>
9. Fandy R. F., Abbas H. H., Al-Hussaini A. S., Hammam A. S. Synthesis of aryl naphthoquinones and their reactions with *o*-substituted primary aromatic amines // *J. Chin. Chem. Soc.* 2001. Vol. 48, No. 4. P. 795–800. DOI: <https://doi.org/10.1002/jccs.200100113>
10. Hassan M. A., Fandy R. F., El-Amine T. M. Synthesis of heterocyclic nitrogen derivatives from aryl-1,4-benzoquinones // *J. Heterocyclic Chem.* 2001. Vol. 38, No. 1. P. 179–183. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570380126>
11. Al-Mulla A. Biological importance of heterocyclic compounds // *Der Pharma Chemica*. 2017. Vol. 9, No. 13. P. 141–147.
12. Arora P. Arora V., Lamba H., Wadhwa D. Importance of heterocyclic chemistry: a review // *Int. J. Pharm. Res. Sci.* 2012. Vol. 3, No. 9. P. 2947–2955. DOI: [http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.3\(9\).2947-54](http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.3(9).2947-54)
13. Shakh Y., Romanenko I., Slesarchuk M. et al. Synthesis and antimicrobial activity of 1,4-naphthoquinones derivatives with [1,2,4]-triazole-3-thione substitution // *Indian J. Pharm. Sci.* 2017. Vol. 79 P. 650–654.
14. Comprehensive organic chemistry / D. Barton, W. D. Ollis (Eds.), Moscow: Khimiya, 1985. Vol. 8. Nitrogenous heterocycles (in Russian).
15. Banerjee S. Phenazines as chemosensors of solution analytes and as sensitizers in organic photovoltaics // *ARKIVOC*. 2016. Vol. 2016(1). P. 82–110. DOI: <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.347>
16. Martyak R., Obuschak M. Arylnaphthoquinones. 4. Reactions of 2-aryl-6,7-dimethyl-1,4-naphthoquinones with diamines // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2012. Iss. 53(2). P. 227–231 (in Ukrainian).
17. Rondstedt C. S., Jr. Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (The Meerwein arylation reaction) // *Org. React.* 1976. Vol. 24. P. 225–259.

18. *Kutyrev A. A.* Nucleophilic reactions of quinones // *Tetrahedron*. 1991. Vol. 47, No. 38. P. 8043–8065. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91002-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91002-6)
19. *Wang D., Ge B., Li L., Shan J., Ding Y.* Transition metal-free direct C–H functionalization of quinones and naphthoquinones with diaryliodonium salts: synthesis of aryl naphthoquinones as β -secretase inhibitors // *J. Org. Chem.* 2014. Vol. 79, No. 18. P. 8607–8613. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo501467v>
20. *Marini-Bettòlo G. B., Rossi C.* Action of diazo compounds on quinones. II. Reaction between diazo compounds and naphthoquinones; preparation of phenylnaphthalenes // *Gazz. chim. ital.* 1942. Vol. 72. P. 208–215; cited for *Chem. Abstr.* 1943. Vol. 37. P. 4386–4387.
21. *Zhang S., Song F., Zhao D., You J.* Tandem oxidation–oxidative C–H/C–H cross-coupling: synthesis of arylquinones from hydroquinones // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, No. 40. P. 4558–4560. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cc41067f>

ARYLNAPHTHOQUINONES. 7. SYNTHESIS OF ANGULAR HETEROCYCLES FROM 2-ARYL-1,4-NAPHTHOQUINONES

R. Martyak*, M. Rohovyk, T. Nestoruk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: martyak@ukr.net*

Possibility of preparation of angular heterocyclic systems based on 2-aryl-1,4-naphthoquinones was investigated. The 2-aryl-1,4-naphthoquinones **1–7** (aryl = C₆H₅ (**1**), 4-MeC₆H₄ (**2**), 2-CO₂MeC₆H₄ (**3**), 4-ClC₆H₄ (**4**), 4-BrC₆H₄ (**5**), 3-NO₂C₆H₄ (**6**), 3,4-Cl₂C₆H₃ (**7**)) were obtained by the reaction between arenediazonium salts and 1,4-naphthoquinone under Meerwein reactions conditions. The reactions were performed in formic acid – water medium in the presence of sodium acetate and catalytic amounts of copper salts. Optimum temperature interval of reaction is 30–40 °C. The yields of aryl naphthoquinones **1–7** are in range of 30–55 %.

The reaction between 2-aryl-1,4-naphthoquinones **1–7** and ethane-1,2-diamine were conducted in dioxane at room temperature. As a result, quinoxaline ring is formed and 5-aryl-3,4-dihydrobenzo[*f*]quinoxalin-6(2*H*)-ones **8, 9** (aryl = 4-ClC₆H₄ (**8**), 4-BrC₆H₄ (**9**)) were obtained in a high yields.

The reaction of 2-aryl-1,4-naphthoquinones **1–7** with 2-aminobenzenethiol, 2-aminophenol and benzene-1,2-diamine led to formation of fused angular heterocyclic systems – 6-aryl-5*H*-benzo[*a*]phenothiazin-5-ones **10–13** (aryl = C₆H₅ (**10**), 2-CO₂MeC₆H₄ (**11**), 4-ClC₆H₄ (**12**), 4-BrC₆H₄ (**13**)), 6-(3-nitrophenyl)-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-one **14** and 6-(3,4-dichlorophenyl)benzo[*a*]phenazin-5-ol **15** respectively.

In case of obtaining of 6-aryl-5*H*-benzo[*a*]phenothiazin-5-ones **10–13** the cyclocondensation reaction is easily proceeding at room temperature. It has been ascertained that it is more complicated to get of phenoxazine and phenazine derivatives **14, 15**. Conducting the reactions in severe conditions only (160–170 °C, 10 hours, sealed tube) mode it possible to obtain of phenoxazine and phenazine derivatives **14, 15** in moderate yields. Such great difference in reaction possibility of aromatic amines studied is obviously connected with a higher nucleophilicity of thiolium group 2-aminobenzenethiol comparing with amino group in benzene-1,2-diamine and hydroxyl group of 2-aminophenol.

The structures of the synthesized compounds were confirmed by the ¹H- and ¹³C NMR spectroscopy and element analysis data.

Keywords: 2-aryl-1,4-naphthoquinones, benzo[*f*]quinoxalines, benzo[*a*]pheno-thiazines, benzo[*a*]phenoxazines, benzo[*a*]phenazines.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019