

УДК 547.567

## АРИЛНАФТОХІНОНИ. 6. СИНТЕЗ 3-АРИЛ-1,2-НАФТОХІНОНІВ ТА ЇХНІ РЕАКЦІЇ З 1,3-ДИКАРБОНІЛЬНИМИ СПОЛУКАМИ

**Р. Мартяк, І. Багнюк, М. Обушак**

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

Вивчено взаємодію арилдіазонієвих солей з 1,2-нафтохіноном та з'ясовано, що ця купрокаталітична реакція завершується утворенням 3-арил-1,2-нафтохінонів **1–7**. Досліджено реакційну здатність синтезованих 3-арил-1,2-нафтохінонів у реакціях з циклічними і нециклічними β-дикарбонільними сполуками та кетоестерами. Синтезовано з високими виходами відповідні 4-заміщені 1,2-нафтохінони **8–11**.

*Ключові слова:* 1,2-нафтохінон, 3-арил-1,2-нафтохінони, арилювання, діазонієві солі, 1,3-дикарбонільні сполуки.

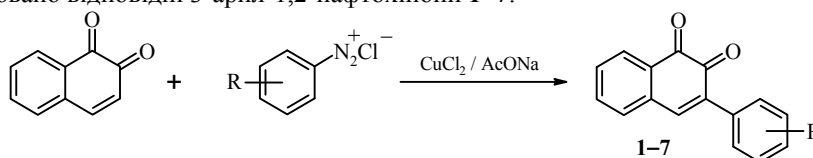
Арилювання хінонів належить до одного з найважливіших процесів синтетичної органічної хімії – формування карбон-карбонового зв'язку, та становить значний практичний і теоретичний інтерес [1–7].

Достатньо зручним способом арилювання 1,4-бензохінону та деяких його дизамічених похідних є їхня взаємодія з арилдіазонієвими солями (реакція Меєрвейна) [8–11]. У випадку 1,4-нафтохінонів арилювання за Меєрвейном уже потребує застосування каталізаторів на основі міді та її сполук, та все ж завершується утворенням арилнафтохінонів, проте з виходами, суттєво нижчими, ніж у випадку 1,4-бензохінонів [12, 13]. Саме це, очевидно, зумовило пошук нових ефективних реагентів та розробку сприятливих умов перебігу реакцій арилювання. До таких реакцій, що непогано себе зарекомендували у випадку 1,4-нафтохінонів, можна віднести паладій-каталітичне арилювання за Геком чи Судзукі [14–16].

Значно менше вивчали в реакції арилювання 1,2-нафтохінони. Зокрема, автори праці [17] провели купрум-каталітичне арилювання незаміщеного 1,2-нафтохінону в положення 3 хінонового циклу арилдіазонієвими солями, арилювання 4-диметил-аміно-1,2-нафтохінону описано лише на одному прикладі [18], у паладій-каталітичному арилюванні за Геком з досить низькими виходами, як для такої реакції, утворюються 4-арил-1,2-нафтохінони [15], а реакція 1,2-нафтохінону з арилборними кислотами часто відбувається неселективно – утворюється суміш 3- та 4-арилзаміщених хінонів [19].

З іншого боку, серед похідних 1,2-нафтохінону знайдено практично корисні речовини, зокрема, 5,6-диметокси-4-ціанометил-1,2-нафтохінон – ключовий прекурсор у синтезі алкалоїду *морфіну* [20], антивірусний препарат широкого спектра дії – *бонафтон* [21], антибіотик природного походження – *біфлорин* [22]. З огляду на це розробка методів синтезу заміщених 1,2-нафтохінонів та вивчення їхніх хімічних властивостей є актуальним завданням.

Реакцією арилювання 1,2-нафтохінону арилдiazонієвими солями в разі каталітичної дії купрум(II) хлориду за умов праці [17] з виходами ~ 20–50 % синтезовано відповідні 3-арил-1,2-нафтохінони **1–7**:



R = H (**1**), 3-Cl (**2**), 4-Cl (**3**), 4-Br (**4**), 2-NO<sub>2</sub> (**5**), 3-NO<sub>2</sub> (**6**), 4-NO<sub>2</sub> (**7**).

Оптимальним розчинником для перебігу цієї реакції виявилась водна мурашина кислота, а такі розчинники, як ацетонітрил та ацетон, як з'ясувалося, малопридатні для арилювання, оскільки призводять до осмолення продуктів реакції та, відповідно, зниження їхніх виходів. Заміна аніона хлору в арилдiazонієвих солях на тетрафторборат-аніон також не призвела до підвищення виходів цільових продуктів процесу арилювання. Альтернативні способи синтезу 3-арилзаміщених 1,2-нафтохінонів запропоновано в працях [23, 24], однак на практиці вони виявились багатостадійними та достатньо складними. Будову отриманих хінонів підтверджено даними спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H. Зокрема, в спектрах 3-арил-1,2-нафтохінонів **1–7** наявні, окрім сигналів протонів арильного замісника, характерні сигнали ароматичних протонів нафтохінонового циклу (мультиплет у ділянці 7,50–7,75 м. ч. та дублет ~ 7,95–8,35 м. ч.), а також синглет протона при С-4 (7,70–8,05 м. ч.).

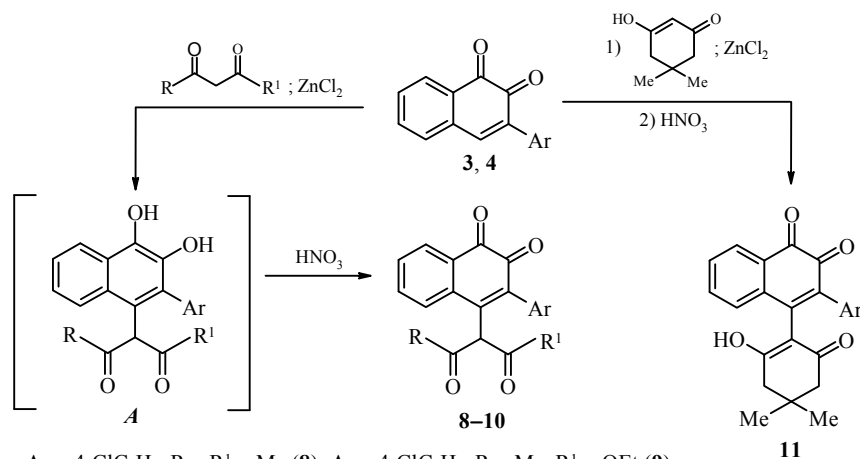
Значний інтерес становлять реакції 1,2-нафтохінонів з С-нуклеофілами, оскільки результатом таких перетворень є утворення реакційноздатних поліфункційних реагентів. Такі синтони можна розглядати як важливі напівпродукти у хімії 1,2-нафтохінону, оскільки вони зазвичай легко взаємодіють з реагентами різної природи.

У ході вивчення хімічних властивостей 3-арил-1,2-нафтохінонів ми дослідили їхню взаємодію з деякими циклічними і нециклічними β-дикарбонільними сполуками та кетоестерами. У літературі описано такі дослідження, проте стосуються вони лише 1,2-нафтохінону та окремих його похідних [25, 26]. Даних про вивчення у цих реакціях 3-арил-1,2-нафтохінонів немає.

Унаслідок досліджень з'ясовано, що ацетооцтовий естер та ацетилацетон у середовищі безводного діоксану за наявності плавненого цинк хлориду легко приєднуються до подвійного зв'язку нафтохінонового циклу, у підсумку утворюються похідні 1,2-дигідроксинафталіну (адукт **A**), які без виділення та ідентифікації окиснювали концентрованою нітратною кислотою у відповідні заміщені 1,2-нафтохінони **8–10**. За схожою схемою 3-арил-1,2-нафтохінони реагують з циклічними 1,3-дикетонами, зокрема з димедоном.

Виявилось, що, незважаючи на можливі стеричні перешкоди, 5,5-диметилциклогександіон-1,3 у більш нуклеофільній енольній формі приєднується в положення 4 хінонового циклу, а окиснення адукту приєднання нітратною кислотою приводить до утворення з високим виходом заміщеного 1,2-нафтохінону **11**.

У спектрі ЯМР <sup>1</sup>H сполуки **11** наявні сигнали протонів двох метильних (~ 0,5–1,2 м. ч.) та двох метиленових груп (~ 0,9–1,15 і 1,8–3,5 м. ч.), а також характерні сигнали ароматичних протонів нафтохінонового циклу й арильного замісника (відповідні дублети та мультиплет у ділянці 7,06–8,03 м. ч.) та широкий синглет протона гідроксильної групи (10,92 м. ч.).



$\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$  (**8**);  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{OEt}$  (**9**);  
 $\text{Ar} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$  (**10**);  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (**11**).

Отже, з'ясовано, що 3-арил-1,2-нафтохінони виявляють достатньо високу хімічну активність у реакціях з С-нуклеофільними реагентами, а отримані 4-заміщені 1,2-нафтохінони можна запропонувати як перспективні синтони для подальших досліджень у синтезі практично цінних сполук.

**Експериментальна частина.** Температури плавлення синтезованих сполук визначали в електричному приладі для визначення температур плавлення у відкритих капілярних трубках, і їхні значення не точні. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записували на приладах Varian Mercury (400 МГц) (сполуки **3**, **7**, **11**) та Bruker DRX500 (500 МГц) (сполука **6**), розчинник – ДМСО- $\text{D}_6$ . Хімічні зміщення ( $\delta$ , м. ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2,50 м. ч.), константи спин-спінової взаємодії зазначено у герцах. 1,2-Нафтохінон отримували з  $\beta$ -нафтолу та діазотованої сульфанілової кислоти за методом Л. Фізера [27].

**Загальна методика синтезу 3-арил-1,2-нафтохінонів 1–7.** До суміші 3,2 г (0,02 моль) 1,2-нафтохінону, 6,8 г (0,05 моль) натрій ацетату тригідрату, 0,5 г купрум(II) хлориду у 80 мл мурашиної кислоти і 20 мл води прикапували за температури 25–30 °С і перемішування розчин арилідіазонієвої солі, приготований повільним додаванням насиченого водного розчину 1,4 г (0,02 моль) натрію нітриту за температури 0 °С до суміші 0,02 моль відповідного ароматичного аміну, 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і 25 мл води. Реакційну суміш перемішували до припинення виділення азоту і залишали за кімнатної температури на 24 год. Утворений осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою, тоді спиртом, висушували і перекристалізували з відповідного розчинника. У випадку утворення олієподібного осаду його відділяли декантацією, кип'ятили з сумішшю етанолу й диметилформаміду та перекристалізували.

**3-Феніл-1,2-нафтохінон 1.** Вихід – 21 %. Червоні кристали;  $T_{\text{пл}} = 156\text{--}157$  °С (етанол–ДМФА, 5:1) (156 °С [23]). Знайдено, %: С 81,88; Н 4,25.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Обчислено, %: С 82,04; Н 4,30.

**3-(3-Хлорофеніл)-1,2-нафтохінон 2.** Вихід – 22 %. Червоні кристали;  $T_{\text{пл}} = 196\text{--}197$  °С (етанол–ДМФА, 5:1) (197–198 °С [17]). Знайдено, %: С 71,59; Н 3,47; Cl 13,11.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClO}_2$ . Обчислено, %: С 71,52; Н 3,38; Cl 13,19.

**3-(4-Хлорофеніл)-1,2-нафтохінон 3.** Вихід – 33 %. Темно-червоні кристали;  $T_{пл} = 214–215\text{ }^{\circ}\text{C}$  (етанол–ДМФА, 3:1) ( $214,5–215\text{ }^{\circ}\text{C}$  [17]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 7,49–7,70 м (6H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , ArH), 7,72–7,84 м (2H, 4-H, ArH), 7,96 д (1H,  $J = 7,4$ , ArH). Знайдено, %: C 71,66; H 3,45; Cl 13,08.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClO}_2$ . Обчислено, %: C 71,52; H 3,38; Cl 13,19.

**3-(4-Бромфеніл)-1,2-нафтохінон 4.** Вихід – 32 %. Темно-червоні кристали;  $T_{пл} = 202–203\text{ }^{\circ}\text{C}$  (етанол–ДМФА, 1:1) ( $203\text{ }^{\circ}\text{C}$  [23]). Знайдено, %: C 61,29; H 2,98; Br 25,69.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrO}_2$ . Обчислено, %: C 61,37; H 2,90; Br 25,52.

**3-(2-Нітрофеніл)-1,2-нафтохінон 5.** Вихід – 20 %. Червоні кристали;  $T_{пл} = 233–234\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (етанол–ДМФА, 1:1). Знайдено, %: C 68,96; H 3,21; N 4,93.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4$ . Обчислено, %: C 68,82; H 3,25; N 5,02.

**3-(3-Нітрофеніл)-1,2-нафтохінон 6.** Вихід – 42 %. Червоні кристали;  $T_{пл} = 259–260\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 7,50–7,63 м (2H, ArH), 7,66–7,74 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , ArH), 7,87–7,95 м (3H, 4-H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , ArH), 8,17–8,20 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ), 8,32 т (1H,  $J = 2,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ). Знайдено, %: C 68,89; H 3,16; N 4,97.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4$ . Обчислено, %: C 68,82; H 3,25; N 5,02.

**3-(4-Нітрофеніл)-1,2-нафтохінон 7.** Вихід – 48 %. Яскраво-червоні кристали;  $T_{пл} = 273–274\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 7,58–7,74 м (2H, ArH), 7,76–7,90 м (3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , ArH), 7,95–8,04 м (3H, 4-H, ArH), 8,32 д (2H,  $J = 8,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ). Знайдено, %: C 68,76; H 3,19; N 5,09.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4$ . Обчислено, %: C 68,82; H 3,25; N 5,02.

**Загальна методика синтезу 4-заміщених 3-арил-1,2-нафтохінонів 8–11.** До розчину 5 ммоль відповідного арилхінону **3, 4** та 5 ммоль 1,3-дикетону чи  $\beta$ -кетоестеру в 40 мл безводного діоксану додавали 0,7 г плавленого цинк хлориду. Суміш витримували, перемішуючи, на киплячій водній бані 1,5 год. Після цього діоксан випарювали на роторному випарювачі, олієподібний залишок розчиняли в 5 мл оцтової кислоти і до отриманого розчину за кімнатної температури додавали 3 мл нітратної кислоти ( $d = 1,35$ ). Реакційну суміш інтенсивно перемішували декілька хвилин, до переходу темного забарвлення в оранжеве, охолоджували і виливали в суміш з 20 мл води та 10 г подрібленого льоду. Осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою, висушували та перекристалізували з суміші етанол–ДМФА.

**3-[4-(1,2-Діоксо-1,2-дигідро-3-(4-хлорофеніл)нафтил)-2,4-пентандіон 8.** Вихід – 74 %. Червоно-оранжеві кристали;  $T_{пл} = 224–225\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (етанол–ДМФА, 1:1). Знайдено, %: C 68,90; H 4,09; Cl 9,55.  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ . Обчислено, %: C 68,77; H 4,12; Cl 9,67.

**Етил 2-[4-(1,2-діоксо-1,2-дигідро-3-(4-хлорофеніл)нафтил)-3-оксобутаноат 9.** Вихід – 62 %. Оранжеві кристали;  $T_{пл} = 189–190\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (етанол–ДМФА, 3:1). Знайдено, %: C 66,68; H 4,37; Cl 8,86.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClO}_5$ . Обчислено, %: C 66,59; H 4,32; Cl 8,93.

**3-[4-(1,2-Діоксо-1,2-дигідро-3-(4-бромфеніл)нафтил)-2,4-пентандіон 10.** Вихід – 64 %. Оранжеві кристали;  $T_{пл} = 229–230\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (етанол–ДМФА, 3:1). Знайдено, %: C 61,24; H 3,63; Br 19,58.  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ . Обчислено, %: C 61,33; H 3,68; Br 19,43.

**4-(2-Гідрокси-4,4-диметил-6-оксо-1-циклогексен-1-іл)-3-(4-хлорофеніл)-1,2-нафтохінон 11.** Вихід – 85 %. Оранжеві кристали;  $T_{пл} = 231–232\text{ }^{\circ}\text{C}$  (розкл.) (етанол–ДМФА, 5:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\delta$ : 0,48 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 0,90–1,15 м (4H,  $\text{CH}_3$ ,  $1 \times \text{CH}_2$ ), 1,80–2,05 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,35–3,50 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 7,06 д (2H,  $J = 8,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,29 д (1H,  $J = 7,6$ , ArH), 7,38 д (2H,  $J = 8,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,50–7,77 м (2H, ArH), 8,03 д (1H,  $J = 7,6$ , ArH), 10,92 ш. с (1H, OH). Знайдено, %: C 70,97; H 4,76; Cl 8,66.  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ClO}_4$ . Обчислено, %: C 70,85; H 4,71; Cl 8,71.

1. Walker S. E., Jordan-Hore J. A., Johnson D. G. et al. Palladium-catalyzed direct C–H functionalization of benzoquinone // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. N 50. P. 13876–13879.
2. Wang D., Ge B., Li L. et al. Transition metal-free direct C–H functionalization of quinones and naphthoquinones with diaryliodonium salts: synthesis of aryl naphthoquinones as  $\beta$ -secretase inhibitors // *J. Org. Chem.* 2014. Vol. 79. N 18. P. 8607–8613.
3. Lamblin M., Naturale G., Dessolin J., Felpin F.-X. Direct C–H arylation of quinones with anilines // *Synlett.* 2012. Vol. 23. N 11. P. 1621–1624.
4. Wang J., Wang S., Wang G. et al. Iron-mediated direct arylation with arylboronic acids through an aryl radical transfer pathway // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 11769–11771.
5. Fujiwara Y., Domingo V., Seiple I. B. et al. Practical C–H functionalization of quinones with boronic acids // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. N 10. P. 3292–3295.
6. Molina M. T., Navarro C., Moreno A., Csáky A. G. Arylation of benzo-fused 1,4-quinones by the addition of boronic acids under dicationic Pd(II)-catalysis // *Org. Lett.* 2009. Vol. 11. N 21. P. 4938–4941.
7. Demchuk O. M., Pietrusiewicz K. M. New and efficient protocol for arylation of quinones // *Synlett.* 2009. N 7. P. 1149–1153.
8. Honraedt A., Le Callonnec F., Le Grogneec E. et al. C–H Arylation of benzoquinone in water through aniline activation: synergistic effect of graphite-supported copper oxide nanoparticles // *J. Org. Chem.* 2013. Vol. 78. N 9. P. 4604–4609.
9. The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai (Ed.), Wiley: London et al., 1974. Pt. 1, 2; The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), Wiley: Chichester et al., 1988. Vol. 2. Pt. 1, 2.
10. Dombrowskii A. V. The development and synthetic applications of the Meerwein reaction // *Russ. Chem. Rev.* 1984. Vol. 53. N 10. P. 943–955.
11. Rondstvedt C. S., Jr. Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (The Meerwein arylation reaction) // *Org. React.* 1976. Vol. 24. P. 225–259.
12. 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. S. 208–215; цит за *Chem. Abstr.* 1943. Vol. 37. P. 4386–4387.
13. Wurm G., Gurka H.-J. Untersuchungen an 1,4-Naphthochinonen, 26. Phenyl-1,4-naphthochinonderivate mit Hydroxylierungsmustern von Bioflavonoiden // *Pharmazie.* 1997. Bd. 52. N 10. S. 739–743.
14. Itahara T. Arylation of quinones with arenes and palladium acetate // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981. N 16. P. 859–860.
15. Itahara T. Oxidative coupling of quinones and aromatic compounds by palladium(II) acetate // *J. Org. Chem.* 1985. Vol. 50. N 26. P. 5546–5550.
16. Best W. M., Sims C. G., Winslade M. Palladium-catalysed cross coupling of arylboronic acids with 2-chloro-1,4-naphthoquinones: the synthesis of 2-aryl- and 2,3-bisaryl-1,4-naphthoquinones // *Aust. J. Chem.* 2001. Vol. 54. N 6. P. 401–404.

17. Asselin J., Brassard P., L'Écuyer P. Arylation des quinones par les sels de diazonium. VIII. Sur les 3-aryl-1,2-naphthoquinones // Can. J. Chem. 1966. Vol. 44. N 21. P. 2563–2565.
18. Гринев А. Н., Архангельская Н. В., Урецкая Г. Я. Исследования в области хинонов XLV. Взаимодействие солей арилдиазония с 2-диметиламино-1,4-нафтохиноном и 4-диметиламино-1,2-нафтохиноном // Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. Вып. 8. С. 1472–1476.
19. York M. The 3-substitution of naphthalene-1,2-diones with boronic acids: a C–H functionalization approach to novel spirooxazine photochromics // Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. N 17. P. 2226–2230.
20. Gates M., Tschudi G. The synthesis of morphine // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. N 7. P. 1380–1393.
21. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012.
22. Thomson R. H. Naturally Occurring Quinones IV. Blackie Academic: London et al., 1997.
23. Fieser L. F., Bader A. R. Rearrangement and reduction of hindered 2-hydroxy-3-alkyl-1,4-naphthoquinones // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N 2. P. 681–684.
24. Martínez A., Fernández M., Estévez J. C. et al. Studies on the chemistry of 2-(2-oxo-3-phenylpropyl)-benzaldehydes: novel total synthesis of 3-phenylnaphthalen-2-ols and 2-hydroxy-3-phenyl-1,4-naphthoquinones // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. N 2. P. 485–492.
25. Гринев А. Н., Сорокина И. К. Исследования в области хинонов LIV. Реакция о-нафтохинонов с кетоенолами // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. Вып. 11. С. 2363–2367.
26. Гринев А. Н., Арсеничев И. К. Исследования в области хинонов LV. Реакция о-нафтохинонов с циклическими β-дикарбонильными соединениями // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. Вып. 6. С. 1315–1320.
27. Fieser L. F. 1,2-Aminonaphthol hydrochloride and 1,4-aminonaphthol hydrochloride // Org. Synth. 1937. Vol. 17. P. 9–15; Fieser L. F. β-Naphthoquinone and α-naphthoquinone // Org. Synth. 1937. Vol. 17. P. 68–72.

**ARYLNAPHTHOQUINONES. 6.  
SYNTHESIS OF 3-ARYL-1,2-NAPHTHOQUINONES AND THEIR REACTIONS  
WITH 1,3-DICARBONYL COMPOUNDS**

**R. Martyak, I. Bahniuk, M. Obushak**

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

3-Aryl-1,2-naphthoquinones **1–7** were synthesized with yields of 20–50% in the reactions between diazonium salts and 1,2-naphthoquinone in aqueous formic acid solution at the presence of a catalytic amount of copper(II) chloride.

The synthesized 3-aryl-1,2-naphthoquinones were studied in the reactions with cyclic and non-cyclic  $\beta$ -dicarbonyl compounds and ketoesters. It was shown that the acetoacetic ester and acetylacetone were easily added to the naphthoquinone's double bond in anhydrous dioxane and zinc chloride. Obtained 1,2-dihydroxynaphthalene derivatives were oxidized by concentrated nitric acid without the isolation and identification into substituted 1,2-naphthoquinones **8–10**.

The substituted 1,2-naphthoquinone **11** was obtained similarly in the reaction of the 3-(4-chlorophenyl)-1,2-naphthoquinone **3** with 5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione with high yield.

The structures of compounds **1–11** were confirmed by elemental analysis data, and additionally by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in case of **3**, **6**, **7**, **11**.

*Key words:* 1,2-naphthoquinone, 3-aryl-1,2-naphthoquinones, arylation, diazonium salts, 1,3-dicarbonyl compounds.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016