

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**CIKLOPENTĀN-1,2,4-TRIONU SINTĒZE UN
ĪPAŠĪBAS**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Krista Vēze**

Studenta apliecības Nr.: 09011

Darba vadītājs: profesors: Dr.h.ķīm. Andris Zicmanis

RĪGA

2016

ANOTĀCIJA

Ciklopentān-1,2,4-trionu sintēze un īpašības. Vēze K., darba vadītājs prof. Zicmanis A. Maģistra darbs, 37 lappuses, 28 attēli, 6 tabulas, 51 literatūras avots. Latviešu valodā.

Darba literatūras apskatā apkopotas dažādas ciklopentān-1,2,4-trionu iegūšanas metodes – Klaizena kondensāciju, oksidēšanās un pārgrupēšanās reakcijas, halogēnsavienojumu hidrolīze.

Eksperimentālajā daļā veikta četru dažādu ciklopentān-1,2,4-trionu sāļu sintēze. Azosametināšanas reakcijā ar četriem diazonija sāļiem un ciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāli iegūtas krāsvielas. Veikta aizvietoto triketonu reakcija ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu.

CIKLISKIE TRIKETONI, CIKLOPENTĀNTRIONS, CIKLISKIE ENOLI, KLAIZENA KONDENSĀCIJA, AZOSAMETINĀŠANA

ABSTRACT

Synthesis and properties of cyclopentane-1,2,4-triones. Vēze K., supervisor Dr.habil.chem., prof. Zicmanis A. Master thesis, 37 pages, 28 figures, 6 tables, 51 literature references. In Latvian.

The literature review of thesis contains different methods of various 1,2,4-cyclopentanetrione synthesis – Claisen condensation, oxidation and rearrangement reactions, hydrolysis of halogencompounds.

Experimental part of work includes synthesis of four sodium salts of 1,2,4-cyclopentanetriones. Dyes were obtained in azo-coupling reaction with four different diazonium salts. The reaction of substituted triketones was accomplished.

CYCLIC TRIKETONES, CYCLOPENTANETRIONE, CYCLIC ENOLES, CLAISEN CONDENSATION, AZO-COUPLING

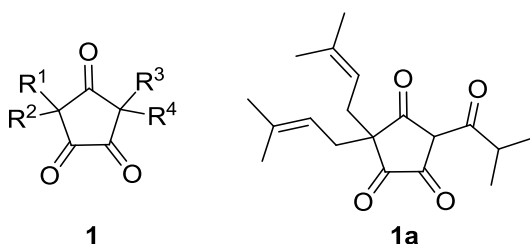
SATURS

IEVADS	4
1. LITERATŪRAS APSKATS	6
1.1. Oksalātu un ketonu kondensācija	6
1.2. Oksidēšana un oksidēšana ar tai sekojošu cikla kontrakciju (pārgrupēšanos).....	11
1.3. Halogēnsavienojumu hidrolīze	16
2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS.....	19
2.1. 1,2,4-Ciklopentāntrionu iegūšana.....	19
2.2. Neaizvietotā ciklopentān-1,2,4-triona kondensācija ar <i>p</i> -nitrobenzaldehīdu	21
2.3. Azo-sametināšanas reakcijas	22
2.4. Ciklopentān-1,2,4-trionu reakcijas ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu.....	25
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	27
3.1. Izmantotie reaģenti un palīgvielas.....	27
3.2. Aparatūra un tās iestatījumi.....	27
3.3. Ciklopentāntrionu sintēze	27
3.4. Azo-sametināšanas reakcijas	30
3.5. Ciklopentān-1,2,4-trionu nātrija sāļu reakcija ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu.....	31
SECINĀJUMI	33
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	34

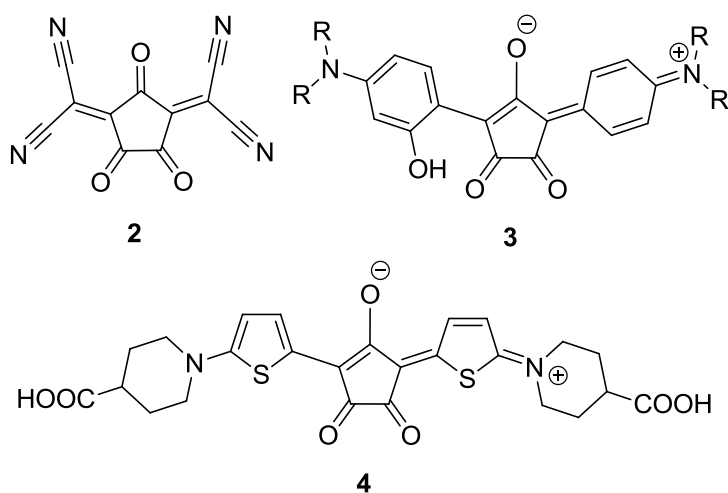
IEVADS

Ciklopentāntrioni ar vispārīgo struktūrformulu **1** ir cikliski savienojumi, kas sevī ietver gan α -, gan β -diketonu grupas. Dabā to atvasinājumi, kā kohulupons (**1a**), ir konstatēti apiņu sveķos, kas piešķir tiem to raksturīgo rūgtumu un antibakteriālās īpašības [1].

Tie ir atklāti arī kā vieni no auromicīna (*aureomycin*) degradēšanās produktiem [2] un biomasas pirolīzes produktiem [3,4].

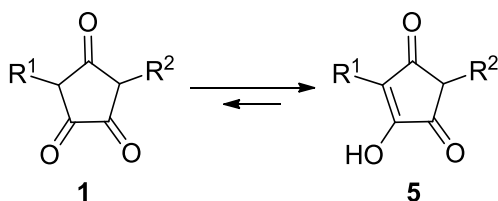


Ciklopentāntrionu sāļi, kā arī atvasinājumi, kuriem pie C₃ un C₅ ir aizvietotāji, kas nodrošina garu konjugācijas ķēdi, ir krāsainas vielas. Piemēram, tādi ir savienojumi **2**, **3** un **4**. Atvasinājumu ar divām diciānometilēngrupām **2** sauc par krokonāta violeto [5] un to izmanto kā krāsvielu, savukārt savienojumi **3** un **4** ir krāsainas vielas, kuras absorbē tuvā infrasarkanā apgabala gaismu [6-9]. Šīs krāsvielas neiegūst no ciklopentāntrioniem, bet gan no krokonskābes.



Jāpiemin, ka ciklopentāntriona atvasinājumus, kur pie C₃ vai C₅ ir viens aizvietotājs, zīmēt ar trim ketogrupām nav īsti precīzi, jo šķīdumos līdzsvars izteikti nobīdīts enola formas virzienā (savienojums **5**), ko apstiprina veiktie šo atvasinājumu kodolmagnētiskās rezonances

(KMR), IS (infrasarkanās) un UV (ultravioletās) gaismas spektru pētījumi [10-13]. Tieši tāpēc neitrāliem atvasinājumiem ir novērota krāsaina reakcija ar FeCl_3 , piemēram, 3,5-difenilciklopentāntriona gadījumā šķīdums iekrāsojas zaļš [14].



Ciklopentāntrioniem piemīt α - un β -dikarbonilsavienojumu ķīmiskās īpašības, piemēram, tie veido enamīnus [15], kondensējas ar karbonilsavienojumiem bāzes klātbūtnē [16], reakcijās ar diamīniem rodas slāpekli saturoši heterocikliski savienojumi – hinoksalīni [17,18], viegli notiek halogenēšanās [18]. Tie ir arī stipras CH skābes, kuru pK_a ir robežās no 2 līdz 5 [19,20].

Šī **darba mērķis** ir sintezēt ciklopentān-1,2,4-trionus un izpētīt to īpašības. **Darba uzdevumi** ir:

- 1) sintezēt ciklopentān-1,2,4-trionus;
- 2) veikt ciklopentān-1,2,4-triona kondensācijas reakciju ar *p*-nitrobenzaldehīdu;
- 3) veikt ciklopentān-1,2,4-trionu azo-sametnāšanas reakcijas ar dažādiem diazonija sāļiem;
- 4) veikt ciklopentān-1,2,4-trionu reakciju ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu.

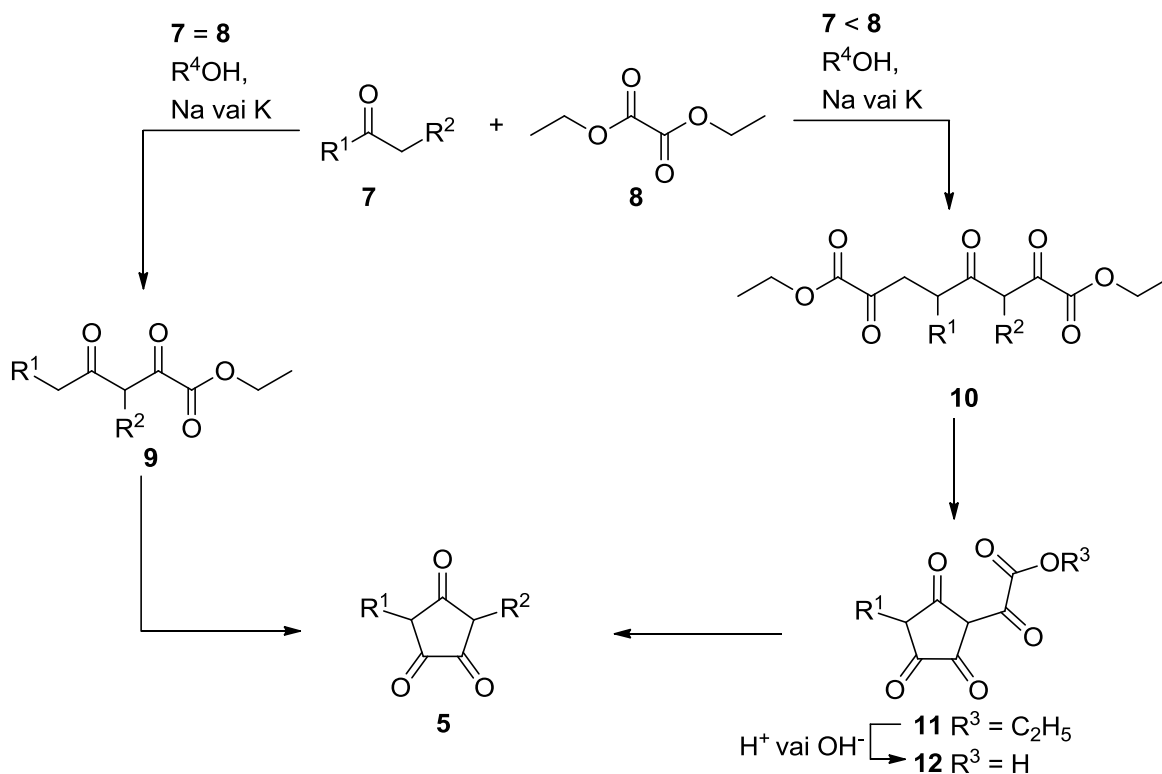
1. LITERATŪRAS APSKATS

Ciklopentāntrionus var iegūt vairākos veidos. Visvecākā zināmā ir ketonu un skābeņskābes dialkilestera kondensācija. Tos iegūst arī oksidēšanās reakcijās un benzohinonu oksidēšanās reakcijās ar tai sekojošu sešlocekļa cikla kontrakciju (pārgrupēšanos) un hidrolīzes reakcijās no attiecīgajiem halogēnsavienojumiem.

1.1. Oksalātu un ketonu kondensācija

Šī ir pirmā publikācijās pieminētā un plašāk izmantotā ciklopentāntrionu iegūšanas metode, ko 19. gs. beigās atklāja Ludvigs Klaizens [15]. Tās pamatā ir plaši zināmā esteru un karbonilsavienojumu kondensācija stipras bāzes, šajā gadījumā, alkoholātu klātbūtnē, kur spirta anjons deprotonē ketonā **7** blakus karbonilgrupai esošo relatīvi skābo CH_2 (vai CH_3 , ja tas ir 2-ketons), kas tālāk veic nukleofīlo uzbrukumu vienai no oksalāta **8** karbonilgrupām (1.1.attēls). Izšķēloties alkoholāta jonam, rodas β -dikarbonilsavienojums **9**.

Svarīgi, lai alkoholāta molārā attiecība pret ketonu būtu divreiz lielāka. Ja oksalāta un ketona molāra attiecība ir 1:1, tad tālāk reakcijā notiek iekšmolekulāra Klaizena kondensācija un cikla saslēgšanās, veidojot savienojumu **5**. Ja oksalāts ir pārākumā, ketonam tiek pievienota vēl viena oksalāta molekula un rodas savienojums **10**. Notiekot iekšmolekulārai kondensācijai, rodas esteri **11** – glioksilāti un tie ir izdalīti tikai asimetrisku 2-ketonu reakcijās, piem., [16,18]. Tālāk hidrolīzes ceļā tos var dekarboksilēt, iegūstot attiecīgos aizvietotos cikliskos triketonus **5**. Jāpiebilst, ka dažiem esteriem atbilstošās skābes **12** ir bijis iespējams izdalīt, piem., [16,18].



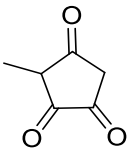
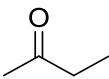
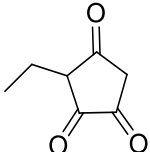
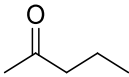
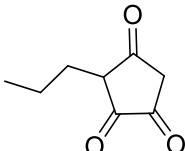
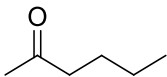
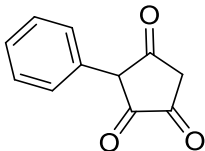
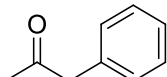
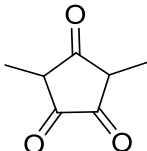
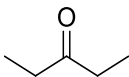
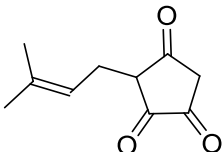
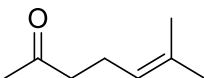
1.1. att. Ciklopentāntrionu iegūšana Klaižena kondensācijā no dietiloksalāta un ketona

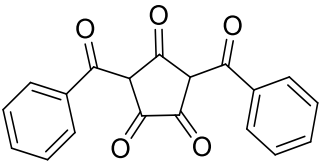
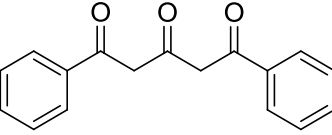
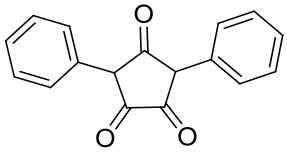
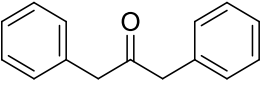
Kā jau tika minēts, ciklopentāntrioni ir stipras C-H skābes, tāpēc reakcijas maisījumā tie pastāv monoanjonu veidā, kas ir krāsaini savienojumi un to ļoti labi var ieraudzīt kondensācijas procesa gaitā. Toņi variē no oranžas 3-etilglioksilātaatvasinājuma līdz tumši violetam difenilatvasinājuma gadījumā [15,21]. Neitrālus savienojumus iegūst reakcijas maisījumu paskābinot ar atšķaidītu sērskābi un sālsskābi, vai koncentrētu sālsskābi.

Visbiežāk izmantotais alkoksīds ir etanolāts, kas iegūts no etanola un nātrija vai kālija. Vienai zinātnieku grupai izdevās uzlabot 3-alkil-1,2,5-ciklopentāntrionu iznākumus no 30-40% līdz pat 70-80% kā alkoksīda avotu izmantojot *tert*-butanolu un nātriju [22].

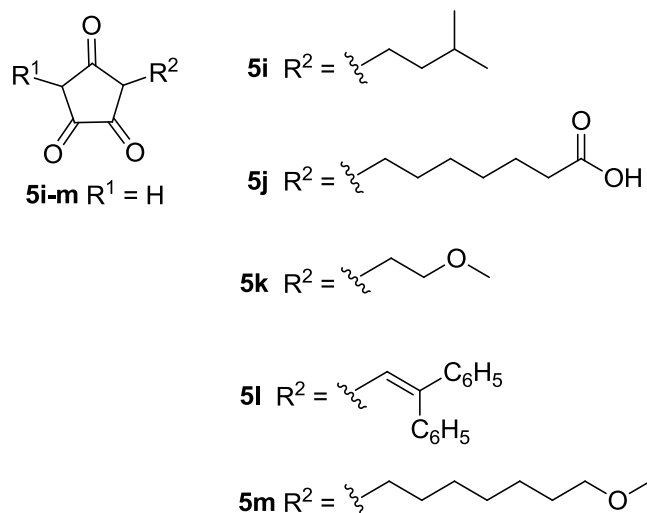
Ar Klaižena metodi visvairāk ir iegūti un aprakstīti samērā vienkārši alkil- un acilatvasināti ciklopentāntrioni, taču nav iegūti tādi savienojumi, kur aizvietotāji saturētu slāpekli vai heterociklu, kā arī savienojumi, kuriem pie C3 būtu divas alkilgrupas. Aizvietotāji, izmantotie ketoni un dotie iznākumi apkopoti 1.1.tabulā.

1.1. tabula. Iegūtie atvasinājumi, substrāts un kondensācijas iznākumi

Atvasinājums	Ketons	Iznākums
3-metil  5a	 7a	90% [14] 76% (<i>terc</i> -butanols) [22] 29% [21] 35% [24] 26% [25]
3-etil  5b	 7b	Kopējais no estera 59% [23] Kopējais no estera 36% [24] Kopējais no estera 83% [25]
3-propil-  5c	 7c	Kopējais no estera 46% [24]
3-fenil  5d	 7d	Kopējais no estera 29% [16]
3,5-dimetil  5e	 7e	14% [15]
3-(3'-metil-2'-butenil)  5f	 7f	21% (<i>terc</i> -butanols) [26]

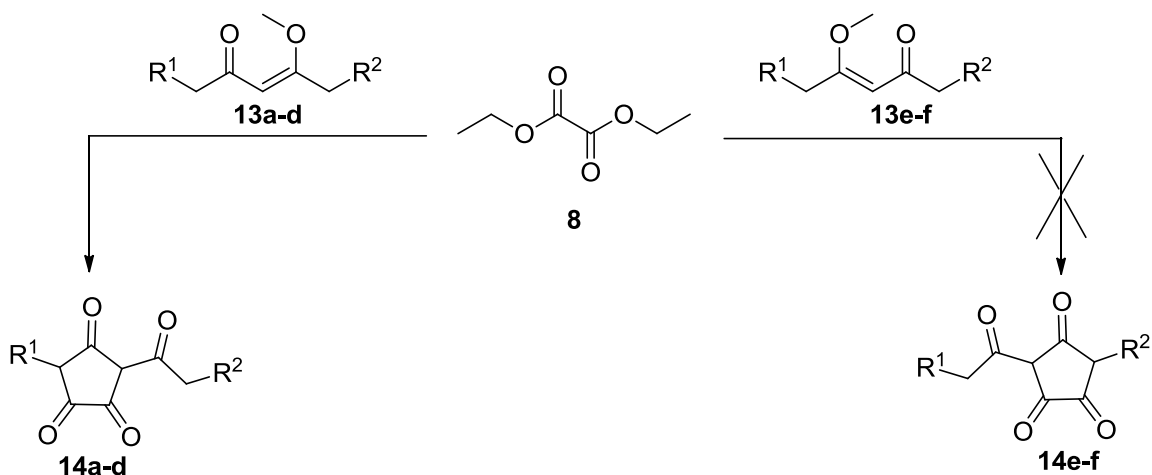
<p>3,5-dibenzoil</p>  <p>5g</p>	 <p>7g</p>	<p>34% (28% atgūta izejviela) [17]</p>
<p>3,5-difenil</p>  <p>5h</p>	 <p>7h</p>	<p>87% [15]</p>

Jāmin, ka literatūrā minēta arī daži citi ciklopentāntrioni, taču nav aprakstīta ne to iegūšana, ne iznākums [22, 27]. Tie parādīti 1.2. attēlā.



1.2. att. Citi minētie ciklopentāntrioni bez iegūšanas apstākļiem un iznākumiem

3,5-asimetriski aizvietoti ciklopentāntrioni **14a-d**, kur pie C3 ir ūdeņradis vai alkilķēde, bet pie C5 – acilgrupa, ir iegūti oksalāta kondensācijā ar β-diketonu enola ēteriem **13a-d** (1.3. attēls), kas rodas diketona un diazometāna reakcijā [20].



1.3. att. β -Diketonu enolu ēteru kondensācija ar dietiloksalātu

Iegūtie atvasinājumi un to iznākumi apkopoti 1.2. tabulā.

1.2. tabula. 3-Acīlciklopentāntrionu atvasinājumi un to iznākumi

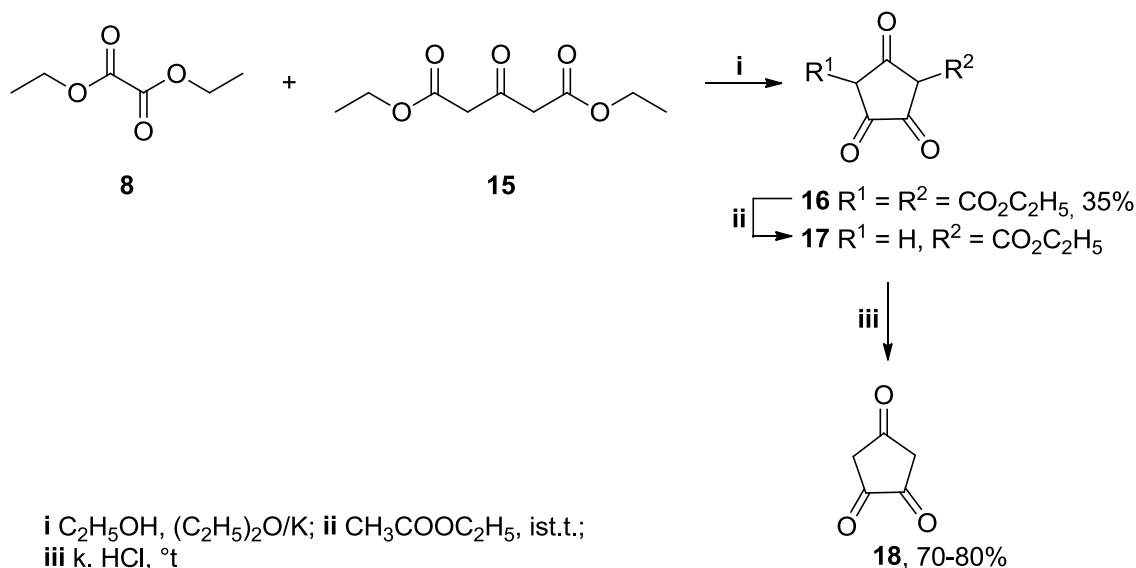
Aizvietotāji	Ciklopentāntrionu 14 iznākums
a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$	32%
b $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$	11,6%
c $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = i\text{-Pr}$	30%
d $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = n\text{-Bu}$	16%

Jāpiebilst, ka reakcijā ar diazometānu, ja $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$, var veidojas divi dažādi enola ēteri gan **13c** un **13e**, gan **13d** un **13f** attiecībā 1:1, kuri tālāk tika likti reakcijā neattīrīti, tādējādi būtu jānovēro divi dažādi attiecīgie triketoni – **14c** un **14e** vai **14d** un **14f**, taču no maisījuma tika izdalīts tikai viens izomērs – **14c** vai **14d**. Zinātnieku grupa to skaidro ar to, ka terminālās metilgrupas reaģē ātrāk par metilēngrupām [20].

Iznākumi šai reakcijai ir diezgan zemi (11,6 – 40%), taču rezultātus uzlaboja enola ētera izomēru maisījuma vietā ņemot tīru izomēru, tādējādi savienojumu **14c** un **14d** iznākumi tika uzlaboti līdz 70%, attiecīgos enolu ēterus pirms tam atdalot ar gāzu hromatogrāfijas palīdzību. Savienojumu **13d** tīrā veidā var arī iegūt 3-nonīn-2-ona un metanola reakcijā [28].

Literatūrā nav minēta neviena reakcija, kur no acetona kondensācijas reakcijā tiktu iegūts neaizvietots ciklopentāntrions, taču ir zināma metode, kā to iegūt no 3,5-dikarbotoksitriketona **16** [29]. Tas rodas oksalāta un dietilacetondikarboksilāta **15** reakcijā un

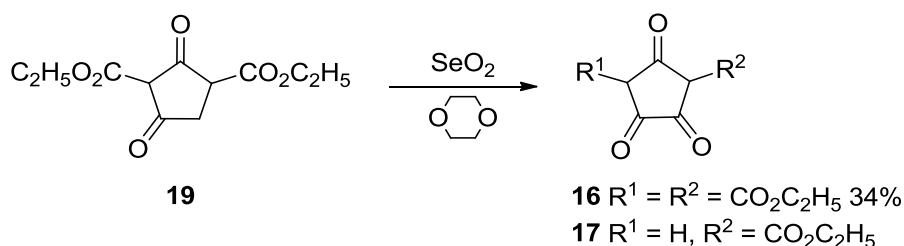
ir samērā nestabils, lēnām sadaloties par monoesteri **17**, kas arī istabas temperatūrā viegli sadalās. Sekojoša abu esteru hidrolīze un dekarboksilēšana dod neizvietoto produktu **18** ar kopējo iznākumu 25%.



1.4. att. 1,2,4-ciklopentāntriona iegūšana

1.2. Oksidēšana un oksidēšana ar tai sekojošu cikla kontrakciju (pārgrupēšanos)

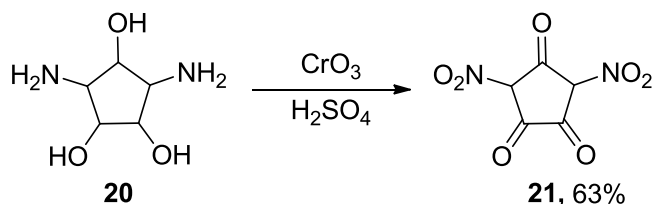
Oksidēšana. Viens no paņēmieniem, kā savienojumā ievadīt ketogrupu, ir CH_2 grupas oksidēšana. Tādā veidā no diona **19** ar selēna dioksīdu ir izdevies iegūt diesteri **16** (2.1. attēls) [30]. Darbā [29] tiek apstrīdēta savienojuma **16** struktūra, iegūstot to Klaižena kondensācijā un pierādot, ka tas ir nestabils un viegli sadalās par esteri **17** un ka oksidēšanās reakcijā drīzāk ir iegūts tieši šis savienojums.



2.1. att. Diona 19 oksidēšana

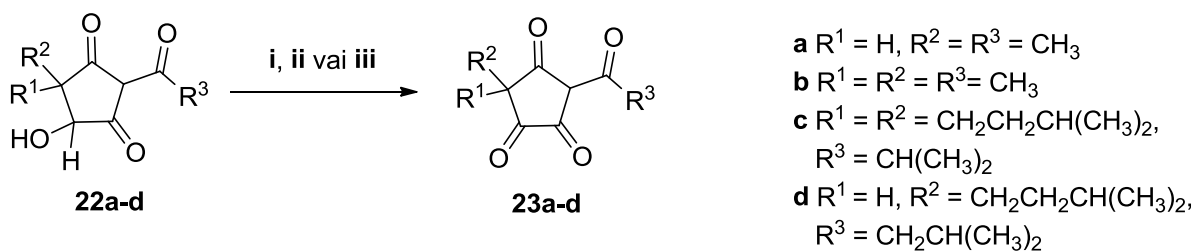
Viens no zināmākajiem paņēmieniem ketogrupas iegūšanai ir hidroksilgrupas oksidēšana, tādējādi Ķīnas zinātniekiem izdevies iegūt dinitrociklopentāntrionu **21** diaminotriola **20** reakcijā ar hroma(VI) oksīdu un ar 63% iznākumu (2.2. attēls) [31].

Izraudzējot monokristālu, izdevās veikt triketona **21** rentgenstruktūranalīzi. Šīs pārvērtības ir interesantas tajā ziņā, ka savienojumā **20** tiek oksidēti visi aizvietotāji.



2.2. att. Triola **20** oksidēšanas reakcija

Hidroksigrupas oksidēšana daudz pielietota apiņos esošo savienojumu struktūras noteikšanai un pierādīšanai [32-35]. Atvasinājumi **23a-d** ir tā sauktie hulupona (apiņu rūgtumu veidojošā viela) analogi – savienojums **23c** ir tetrahidrokohulupons un **23d** – izohumulīnskābe (2.3. attēls). Tie iegūti no attiecīgajiem spirtiem **22a-d**, kas rodas cikloheksanolu autoksidēšanās un sekojošas pārgrupēšanās reakcijā [34].



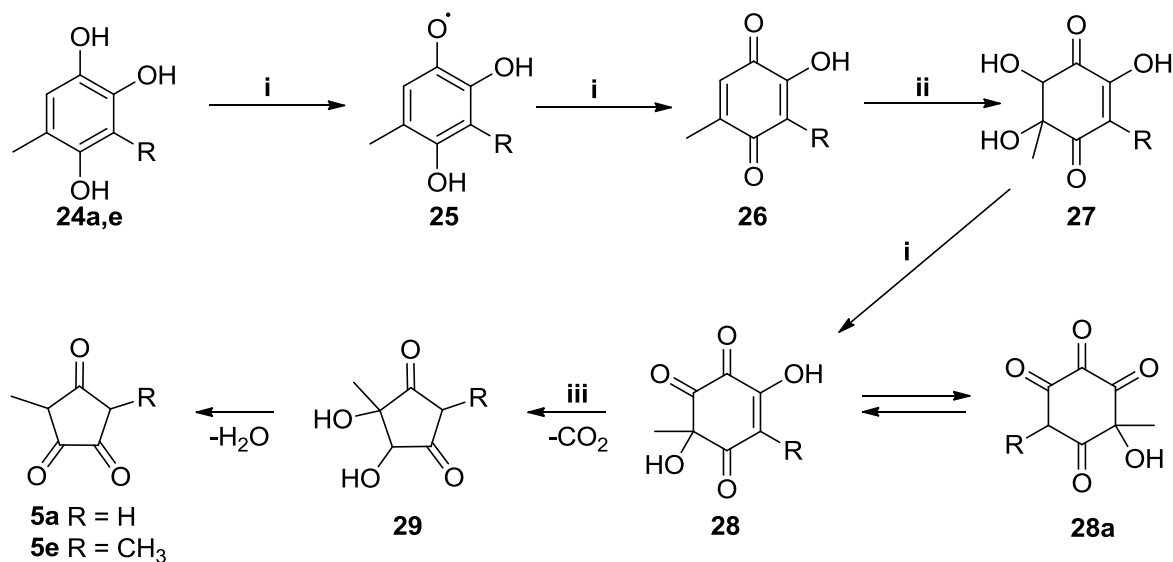
i: $\text{MnO}_2, \text{CHCl}_3$ ii: $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$ iii: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}, \text{CH}_3\text{OH}$

2.3. att. Apiņos esošo rūgto vielu struktūru oksidēšana

Kā oksidēšanas reaģentus izmantoja MnO_2 , Bi_2O_3 vai svina acetātu. Bismuta oksīds tika pielietots visvairāk un ar to ir iegūti visi trioni **23a-d**, bet ar MnO_2 arī ieguva savienojumu **22b** un ar $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ – savienojumu **22a**.

Oksidēšana ar tai sekojošu cikla kontrakciju (pārgrupēšanos). Ciklopentāntrioni ir noteikti kā vieni no aromātisko triolu oksidēšanās produktiem [36-38]. Pārvērtību ķēde parādīta 2.4. attēlā. Benzola-1,2,4-triolu šķīdumam ūdenī cauri barbotējot skābekli, veidojas oksiradikālis **25**, kurš tālāk pārveidojas par hidroksibenzohinonu **26**. Bāziskā vidē ūdeņraža peroksīda klātbūtnē pie tā dubultsaites notiek pievienošanās, radot triolu **27**. Atkārtoti reakcijas maisījumu piesātinot ar skābekli, no savienojuma **27** izšķēļas ūdens, kā rezultātā izveidojas hidroksitriketons **28**, kura viena no tautomērajām formām ir tetrons **28a**. Pakļaujot to bāziskai videi hidroksīda ūdens šķīdumā, notiek sešlocekļu cikla benzilpārgrupēšanās un,

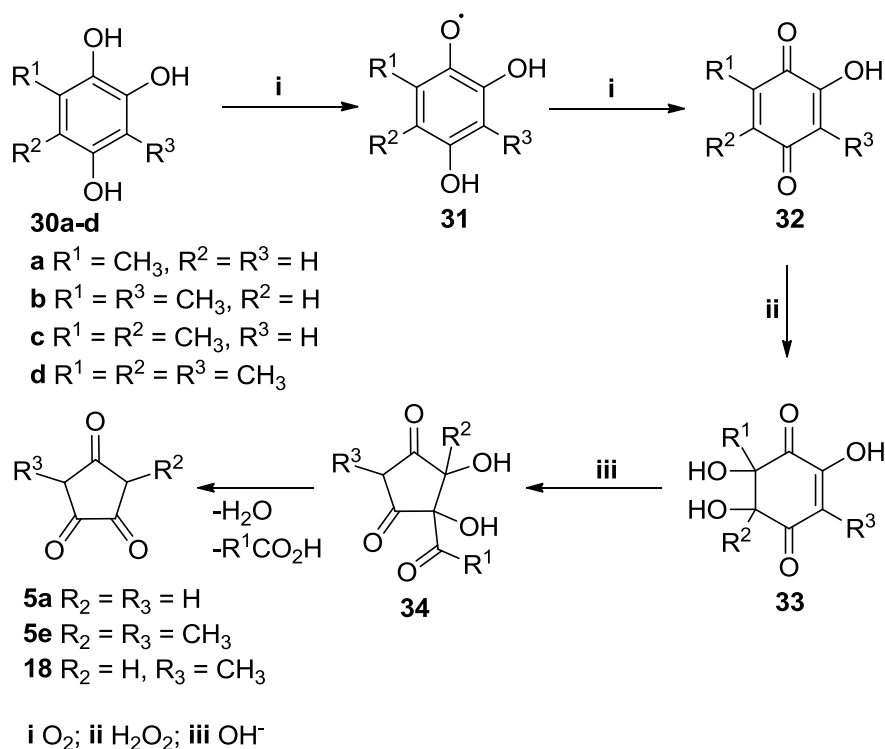
izšķēloties CO₂ molekulai, rodas dihidroksipentāndions **29**, kas tālāk izdalot ūdeni, veido ciklopentāntrionu **5a** vai **5e** (attiecīgi no 5-metil- (**24a**) vai 3,5-dimetilbenzo-1,2,4-triola (**24e**)) [37,38]. Ciklopentāntrionu veidošanās konkurē ar citu oksidēšanās produktu veidošanos un ir noskaidrots, ka triketona iznākums samazinās, pieaugot bāzes un samazinoties triola koncentrācijām [38].



i O₂; ii H₂O₂; iii OH⁻

2.4. att. 5-metil- un 3,5-dimetilbenzo-1,2,4-triola oksidēšana bāziskā vidē ar tai sekojošu cikla kontrakciju

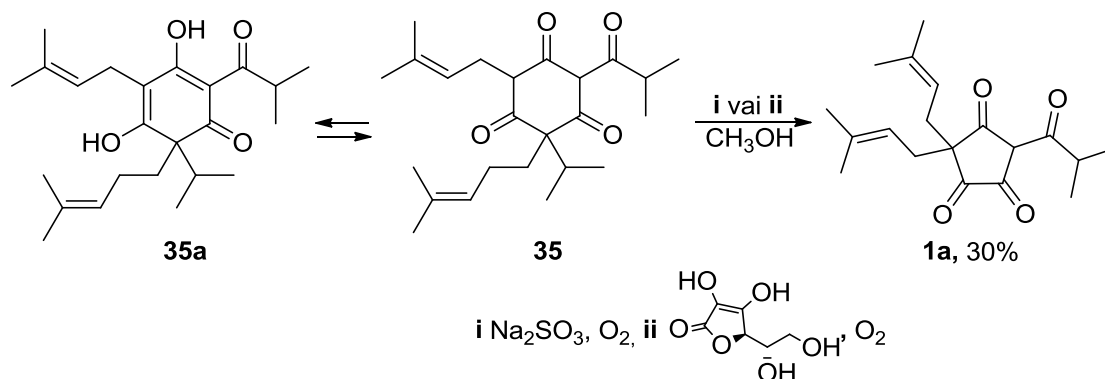
6-metil-, 3,6-dimetil-, 5,6-dimetil-, 3,5,6-trimetil-1,2,4-benzotrioli (attiecīgi **30a-d**) (2.5. attēls) oksidējās analogi iepriekš apskatītajiem savienojumiem, taču atšķirība ir tāda, ka pargrupēšanās rezultātā neizšķēlās CO₂, bet gan radās acilaizvietots ciklopentāndions **34**. Trioni **5a**, **5e** un **18** veidojās eliminējoties skābes molekulai [38].



2.5. att. Triolu 30a-d oksidēšanās un acilciklopentāndiona 34 veidošanās

Dabā aromātisko triolu struktūra kā viena no tautomērajām formām ir apiņos sastopamajiem cikloheksāntrioniem, sauktiem par α -skābēm. Arī no šiem savienojumiem, oksidējoties ar gaisa skābekli, veidojas ciklopentāntrioni, kas nosaka apiņu rūgto garšu. Tas notiek alus misas vārīšanas procesā [1].

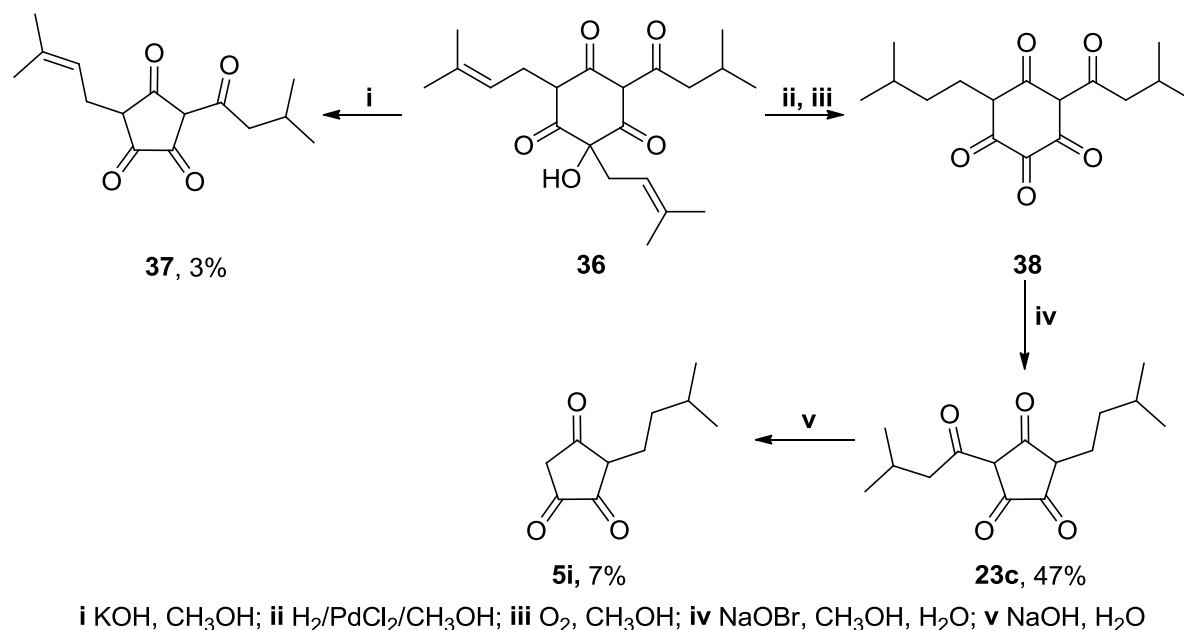
Viens no α -skābēm ir kolupulons (**35**), kuru raksta tā dienola formā **35a** (2.6. attēls). Laboratorijas apstākļos trionu **35** oksidēja ar gaisa skābekli nātrija sulfīta klātbūtnē vai askorbīnskābi. Triketons **1a**, saukts arī par kohuluponu, šajās reakcijās radās ar 30% iznākumu [39].



2.6. att. Kohulupona iegūšana no kolupulona

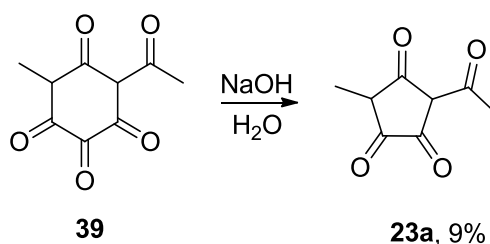
Vēl viens apiņos sastopams cikloheksāntrions ir humulons (**36**) (2.7. attēls). Tā pārgrupēšanās produkts bāziskā vidē ir izohumulīnskābe (**37**). Precīzs iznākums nav zināms,

jo viela nav tikusi izdalīta [1]. Savienojumu **36** reducējot un oksidējot ar gaisa skābekli, ieguva hinonu, no kura pēc jau zināmā mehānisma ar bromu piesātinātā sārma šķīdumā cikla kontrakcijas rezultātā radās tetrahidrokohulupons (**23c**). Kopīgais iznākums no humulona 47%. Tā hidrolīzes produkts ir alkliciklopentāntrions **5i** [42].



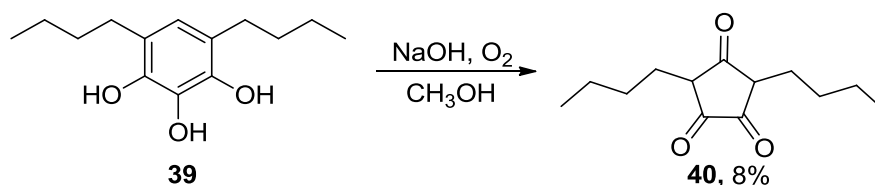
2.7. att. Humulona un tā atvasinājuma oksidēšanās produkti

Analoģiski ieguva 3-acil-5-metilciklopentāntrionu (**23a**), bet šajā gadījumā izejviela ir hinons **39** (2.8.attēls), kuru atlika bāziskā vidē tikai pārgrupēt. Šīs reakcijas iznākums ir ļoti mazs – tikai 9% [43].



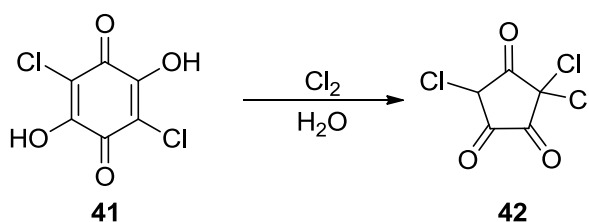
2.8. att. Triketona 23a iegūšana no hinona 39

Arī 1,2,3-benzotriolu oksidēšanas rezultāts bāziskā vidē ir ciklopentāntrioni. Tādā veidās izdevies iegūt atvasinājumu **40** ar diviem *n*-butilaizvietotājiem (2.9. attēls) [36]. Arī šajā gadījumā kā starpsavienojumus veidojas tetraons analoģisks **28a** un iznākums ir niecīgs - 8%.



2.9. att. 3,5-Di-*n*-butilciklopentāntriona iegūšana

Iepriekš apskatītās pārgrupēšanās veiktas ar alkilsavienojumiem, taču vienā 1925. gada publikācijā pārgrupēšana veikta hloru saturošam hinonam **41** [44]. Iegūtais triketons **42** ir asimetrisks un pie C3 satur divus hlora atomus, bet pie C5 – vienu.



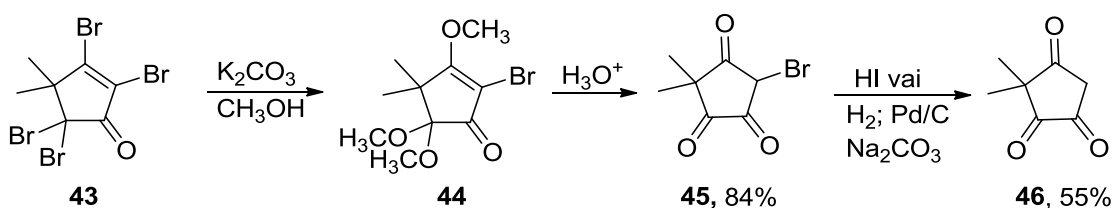
2.10. att. 3,3,5-trihlorpentāntriona **42** iegūšana

Oksidēšanās un pārgrupēšanās reakcijas vairāk izmantotas apiņos esošo savienojumu struktūru pierādīšanai, nevis konkrēti kā metode triketonu iegūšanai, kā arī ar šo metodi iegūstami vienkārši savienojumi [45].

1.3. Halogēnsavienojumu hidrolīze

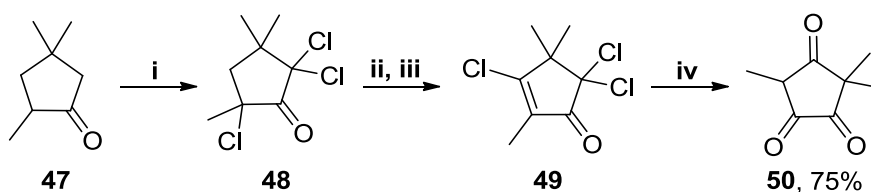
Literatūrā minētas dažas metodes, kur ketona grupa tiek izveidota halogēnus saturošu savienojumu hidrolīzē.

Ar diezgan labu hidrolīzes iznākumu (84%) no nepiesātinātā tetrabromketona **43**, kuru bāziskā vidē vispirms pārvērta par trietoksiatvasinājumu **44** un tad apstrādāja ar skābi, ieguva bromciklopentāntrionu **45** (2.11. attēls). Pārvērtības no **43** uz **44** ir lēnas, taču nākamais solis ir ļoti ātrs [46]. Savienojuma **45** reducēšanas rezultāts bija 3,3-dimetilaizvietots triketons **46**.



2.11. att. 3,3-dimetilciklopentāntriona iegūšana no halogēnsavienojuma 43

Vairākus alternatīvus sintēzes ceļus no hlorētiem ciklopentanoniem un cikloheksanona piedāvā beļģu zinātnieki [46]. Izejvielas **47** un **51** (2.12. un 2.13. attēls), kas ir izomēri, bija viegli pieejamas un nedārgas maisījuma veidā, kurā to attiecība bija 4:6. Veicot polihlorēšanas reakciju ar hloru un dimetilformamīdu (DMF) tetrahlorogleklī, iegūtos savienojumus **48** un **52** bija viegli atdalīt. Tālāk trihlorketonu **48** sildīja, lai panāktu hlora eliminēšanos un pārgrupēšanos (2.12. attēls). Atkārtota hlorēšana rezultātā deva savienojumu **49**, kuru hidrolizējot, izdalīja 3,3,5-dimetilciklopentāntrionu **50**. Tā kopējais iznākums šajā gadījumā bija 75%.



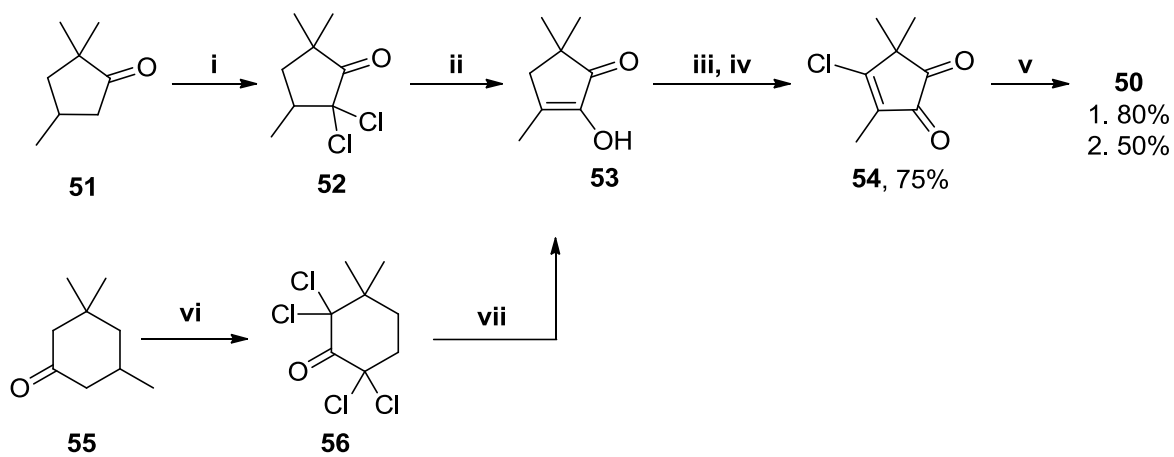
i Cl₂, DMF, CCl₄; ii DMF, t°; iii Cl₂, DMF, t°; iv NaOH, H₂O, t°

2.12. att. Triketona 50 iegūšana no ciklopentanona 47

Ciklopentanona **51** pārvērtību ķēde ir garāka, bet tās kopējais iznākums ir nedaudz lielāks – 80% (2.13. attēls). Šajā gadījumā iegūtais dihlorsavienojums **52** tika hidrolizēts, iegūstot dionu **53**. Veicot hlorēšanas un tai sekojošu eliminēšanas reakciju, no tā ieguva hlordionu **54**, kura skābās hidrolīzes produkts ir savienojums **50**.

Arī cikloheksanona **55** gadījumā iegūst savienojumu **53**, to polihlorējot un pēc tam skābekļa klātbūtnē oksidējot un pārgrupējot bāziskā vidē (3.3. attēls), tikai šajā gadījumā kopējais **50** iznākums ir daudz zemāks par iepriekšējām divām metodēm - 50%.

Kopumā iepriekš minētās metodes nav sarežģītas, tās neprasa dārgus reaģentus. Pamatā viss balstās uz hlorēšanas, eliminēšanās, pārgrupēšanās un hidrolīzes reakcijām ar labiem iznākumiem ciklopentanonu gadījumā, tomēr aprakstīta ir tikai viena ciklopentāntriona atvasinājuma iegūšana.



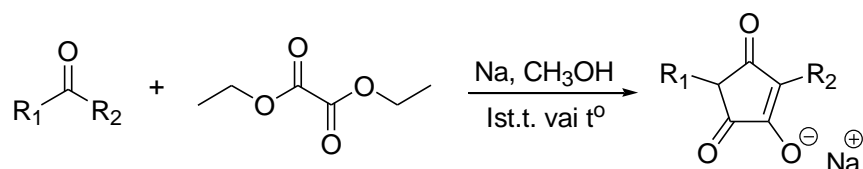
i Cl_2 , DMF, CCl_4 ; ii NaOH, H_2O ; iii $\text{Cl}_2/\text{DMF}/\text{MgCO}_3$; iv DMF, t° ; v 90% H_2SO_4 , t° ;
vi Cl_2/DMF ; vii NaOH, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$;

2.13. att. Triketona 50 iegūšana no ciklopentanona 51 un cikloheksanona 55

2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

2.1. 1,2,4-Ciklopentāntrionu iegūšana

Šajā darbā ciklopentāntrionu iegūšana tika veikta ar Klaizena aprakstīto ketona un oksalāta kondensāciju alkoksīda klātbūtnē, jo tā ir samērā vienkārša un izejvielas ir viegli pieejamas. Šajā gadījumā svarīga ir reaģentu molārā attiecība, jo pārāk liels oksalāta daudzums veicinās glioksilātu veidošanos, bet pārāk mazs nātrija daudzums nenodrošinās cikla saslēgšanos.

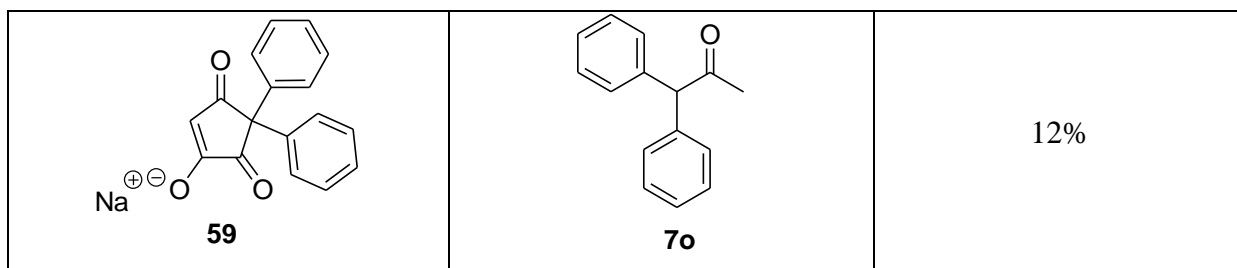


2.1. att. Vispārīgā ciklopentāntrionu sāļu iegūšanas shēma

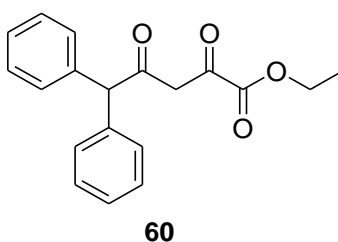
Darba gaitā tika sintezēti četri dažādi ciklopentāntrionu sāļi, kas apkopti 2.1. tabulā.

2.1. tabula. Sintezētie ciklopentāntrionu sāļi un iznākumi

Savienojums	Ketons	Iznākums
 56	 7n	79%
 57	 7a	50%
 58	 7e	85%



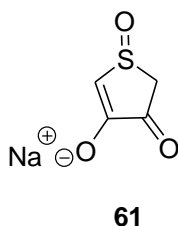
Savienojuma **59** gadījumā mazo iznākumu var izskaidrot ar to, ka 1,1-difenilacetona pirmo reizi kondensējoties ar vienu no oksalāta estera grupām, veidojas starpprodukts **60**, kuram, lai veidotu ciklu, jāatrauj blakus abām fenilgrupām novietotais protons un jāpievieno oksalāta otra estera grupa (2.2. attēls).



2.2. att. Acetona **7o** un oksalāta pirmais kondensācijas produkts

Tas šajā gadījumā varētu būt diezgan apgrūtināts process, jo abi benzola cikli telpā ir diezgan apjomīgi un var traucēt estera grupas tuvošanos un reaģēšanu ar anjonu.

Analogi šāda tipa kondensācijas reakcija tika veikta ar dimetilsulfoksīdu, tādējādi iegūstot savienojumu ar struktūru **61** (2.3. attēls), jo literatūrā ir pieejami apraksti par cikla veidošanu ar aizvietotiem sulfoniem, taču spektru analīze un tālākā šī savienojuma reaģētspēja liecina, ka tas nav sagaidāmais savienojums [15].

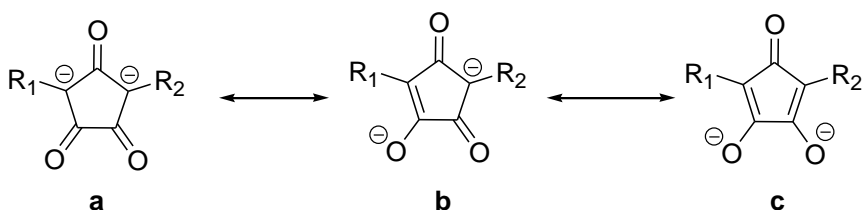


2.3. att. Iespējamais cikliskais oksalāta un dimetilsulfoksīda produkts

Literatūrā iegūtie sāļi tālāk tiek neutralizēti ar sālsskābi vai sērskābi, gan ar koncentrētu, gan atšķaidītu. Šajā gadījumā turpmākai sintēzes gaitai tas nebija nepieciešams, jo tālākajām pārvērtībām nepieciešams tieši triketona anjons, tomēr savienojumu attīrīšana bija problemātiska. Pārkristalizējot no metanola/ūdens maisījuma, karsēšanas ietekmē rodas

dažādi piemaisījumi, tāpēc attīrīšana tika veikta, iegūtos sāļus smalki sasmalcinot un skalojot ar etilacetātu un metil-*tert*-butilēteri. Tas būtiski mazināja piemaisījumu daudzumu, taču ne pilnībā.

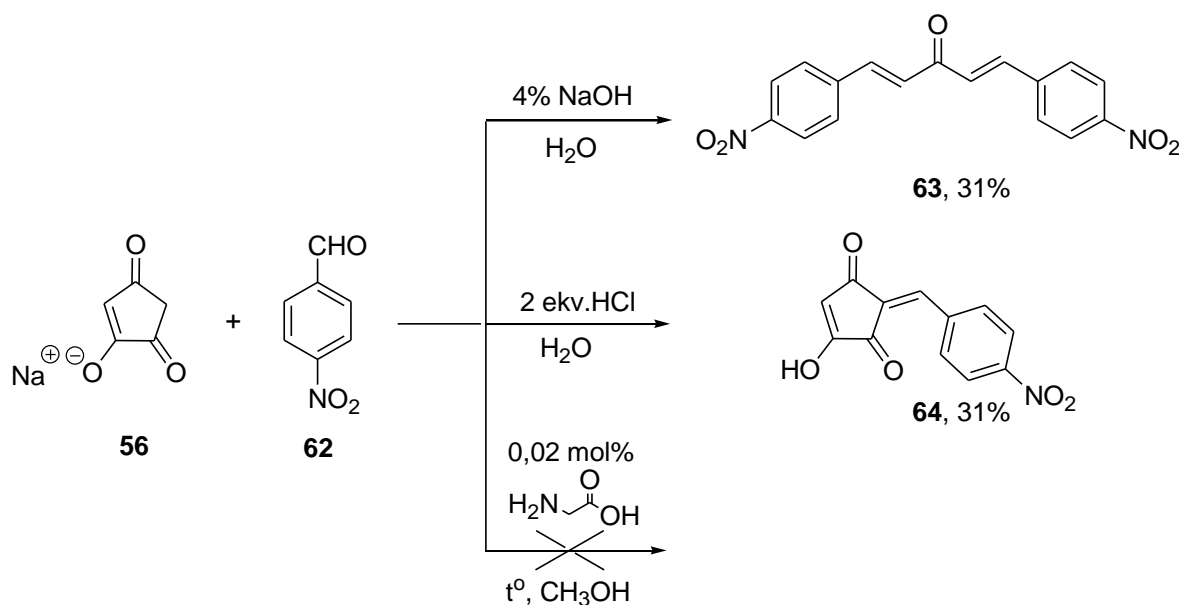
¹H-NMR spektrā rezonanses signālu nobīdes liecina par monoenola formu, jo ir novērojami ūdeņraža protona signāli pie dubultsaites pie apmēram 5,8 ppm. Tā kā savienojumu iegūšana notiek ļoti bāziskā vidē, būtu sagaidāms, ka savienojumi **56**, **57** un **58** veidotu dianjonu, taču tas netika novērots. Viens no iemesliem ir, ka šo savienojumu viena no rezonanses struktūrām veido ciklopentadiēnonu **c** (2.4. attēls). Lai gan sistēma ir konjugēta, kas varētu likt domāt, ka šāda tipa cikls būtu stabilāks, tomēr sīkāka struktūras analīze liecina pretējo. Tā izpilda Hikeļa antiaromātiskas sistēmas nosacījumus – cikls ir plakans un kopējais π elektronu skaits ir 4, tāpēc arī neitrālajā triketona ciklā, kur iespējama divu enola grupu veidošanās, novērojama tikai viena. Neliela nodaļa par šādu novērojumu ir atrodama apskatkrastā par ciklopentadiēnoniem [49].



2.4. att. Ciklopentāntriona dianjona rezonanses struktūras

2.2. Neaizvietotā ciklopentān-1,2,4-triona kondensācija ar *p*-nitrobenzalhēdu

Triketoniem ietver sevī gan α -, gan β -diketonu fragmentus, kas tiem piedod šo grupu raksturīgās īpašības. Viena no šīm īpašībām ir CH₂ grupas kondensācija ar aldehīdiem, kas literatūrā ir aprakstīta tikai 3-aizvietotiem ciklopentāntrioniem, bet ne neaizvietota triketona gadījumam. Literatūrā aprakstītajā metodē triketons tiek maisīts ar benzalhēdu 4% sārma šķīdumā 12 h, no kura kondensācijas produkts tiek izdalīts, šķīdumu paskābinot [15]. Šādā veidā veicot reakciju ar savienojumu **56**, ieguva difenilpentadiēnonu **63** (2.5. attēls).



2.5. att. Savienojuma **56** kondensācija ar *p*-nitrobenzalhīdu **64** dažādos apstākļos

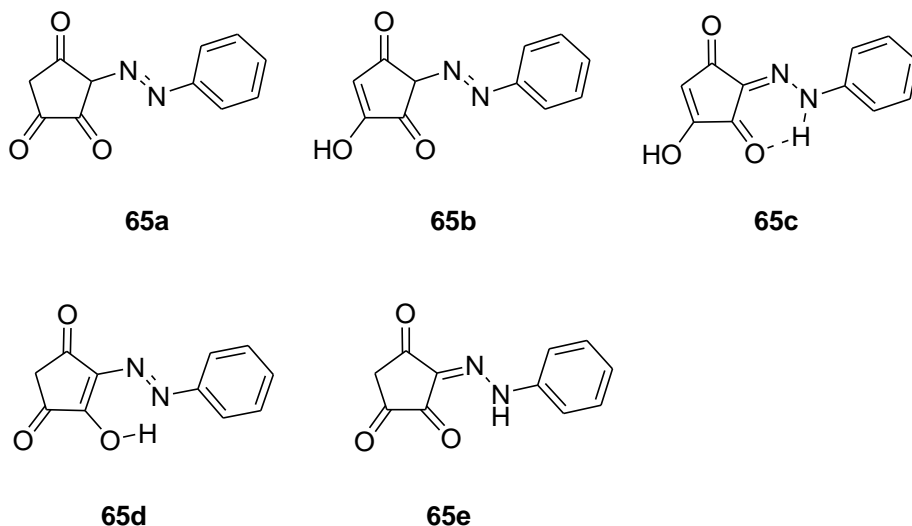
Tādu pašu produktu novēroja, izejvielas sildot metanolā etiķskābes klātbūtnē. Tas norāda, ka cikls ir atvēries un notikusi tālāka benzalhīda kondensācija ar radušos ketonu. Literatūrā arī aprakstīta triketona sadalīšanās bāzes klātbūtnē, lai gan tas bija 3,5-difenilaizvietots cikls un apstākļi bija bargāki [15].

Cerēto kondensācijas produktu **63** izdevās iegūt, enolātu **56** izšķīdinot ūdenī, pievienojot etanolā izšķīdinātu *p*-nitrobenzalhīdu un pēc 24 h to visu neitralizējot ar 2 ekvivalentiem koncentrētas sālsskābes.

Veicot reakciju glicīna katalītiska daudzuma klātienē, novēroja vairāku savienojumu maisījumu.

2.3. Azo-sametinašanas reakcijas

Triketoniem piemītošā aktivētā C-H saite dod iespēju tiem reaģēt ar diazonija sāļiem, tādējādi veidojot krāsvielas. Savienojumam **56** reakcijas apstākļus piemeklēja tādus pašus kā etilacetoacetātam, vienīgā atšķirība, ka to neveica acetāta bufera vidē [15]. Diazonija sāls avots bija gan anilīns, gan *p*-nitro-, *p*-metoksi- un *m*-aminoanilīns. Vispārīgā reakcijas shēma attēlota 2.7. attēlā.



2.8. att. Triketonu azosavienojumu iespējamās tautomērās formas

Signālu dublēšanās azosavienojumu ^1H -KMR spektros norāda uz to, ka šķīdumā azosavienojumi pastāv divu tautomēro formu veidā, un viena ir nelielā pārākumā pār otru. To analīze parāda, ka molekulā ir iekšmolekulāra ūdeņraža saite, jo ir redzama signāla nobīde ļoti vājos laukos (ap 14 ppm), kas neatbilst struktūrām **a** un **b**. Dubultsaišu rajonā nav novērojams protona signāls, līdz ar to secināms, ka līdzsvarā atrodas azo-enola forma **d** un hidrazona forma **e**. Pirmā ir visstabilākā, jo azogrupa nobīda fenilgrupas protonus vājākos laukos, no kā tālāk ar CH_2 grupu palīdzību var izrēķināt abu formu procentuālo attiecību. Rezultāti apkopoti 2.3. tabulā. Savienojuma **68** noteiktā attiecība nav visai precīza, jo signāli saplūst kopā.

2.3. tabula. Tautomēro formu attiecība

Savienojums	d:e
65	62:38
66	56:44
67	67:33
68	84:16

Kā jau tika minēts, visi šie savienojumi iegūti skābā vidē. Ņemot vērā, ka daļa reakcijas produktu izšķīduši ūdenī, filtrātam liekot klāt sārma šķīdumu līdz pH 6, krāsa nomainījās no spilgti dzeltenas uz sarkanu, kā arī novēroja sarkanu nogulšņu veidošanos. Ļaujot šķīdumam pastāvēt, tajā sāk veidoties tumša eļļa, kuru, ekstrahējot ar dihlorometānu un maisot ar ogli, neizdevās pilnībā attīrīt. Lai gan savienojuma **67** gadījumā izdevās izolēt tumšas nogulsnes, tomēr spektrālā analīze norāda uz vairāku vielu maisījumu. Iespējams, pH maiņa veicināja tālāku savienojuma reaģēšanu vai arī to sadalīšanos. Jāpiebilst, ja skābās vides produkti

dihlormetānā un acetonā deva dzeltenu krāsojumu (izņemot savienojumu **68**), tad šķīdumos ar pH 6 tumšās eļļas un nogulsnes šajos pašos šķīdinātājos deva sarkanu krāsojumu ar nelielām niansēm atkarībā no fenilgrupā esošā aizvietotāja. Metoksiatvasinājuma **67** šķīdumam bija vairāk violeta nokrāsa, bet nitro- un neaizvietota anilīna atvasinājumiem - oranžīga.

Ja nātrija sārma šķīdumu pievienoja līdz pH 10, ieguva tumši sarkanas nogulsnes, kuru ¹H-KMR spektrā aromātiskais apgabals ir piesātināts ar signāliem, bet vairs nav novērojami alifātiskie signāli, līdz ar to iespējams viela nav stabila bāziskā vidē.

Azosametināšanas produktu izdevās iegūt 3,3-difeniltriketona **59** Skābā vidē veidojās minimāls daudzums dzeltenu nogulšņu, taču bāziskākā vidē radās tumšas nogulsnes, kas arī izšķīstot veido sarkanu krāsojumu. Šajā gadījumā vide tika pasārmināta līdz pH 10, kā rezultātā ir zudusi ūdeņraža saite. Pēc ¹H-KMR spektra ir grūti spriest, vai ir iegūtais meklētais produkts, vai arī viela ir sadalījusies, tāpēc ka produkta spektrā būtu ievērojams daudzums signālu aromātiskās sistēmas nobīžu diapazonā, jo molekulā ir 15 benzola gredzena protoni.

Iepriekš minētie savienojumi iegūti diazonija sāls šķīdumu pievienojot ciklopentāntriona šķīdumam, kad jau pēc pāris minūtēm novērojama nogulšņu veidošanās. Pamainot pievienošanas kārtību, t.i., liekot triketona šķīdumu pie diazonija sāls, nogulsnes neveidojas. Tikai pēc pāris stundām parādās minimāls tumšu nogulšņu daudzums. Sārma šķīduma pievienošana izsauca sarkanu nogulšņu veidošanos, kas pēc laika pārtapa eļļā, kuru neizdevās attīrīt.

Meklējot paņēmienus, kā varētu attīrīt vai kas atvieglotu iegūto krāsvielu attīrīšanu, tika uzieti vairāki raksti, kur minēts, ka šāda tipa savienojumi, t.i., azosametināti β-karbonilsavienojumi ir spējīgi veidot kompleksus ar pārejas metāliem [51]. Tomēr, veicot reakciju ar vara acetātu, tos neizdevās iegūt.

2.4. Ciklopentān-1,2,4-trionu reakcijas ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu

Triketonos esošās karbonilgrupas var reaģēt ar amīniem un hidrazīniem, veidojot imīnus un hidrazonus attiecīgi; tādējādi izdevās iegūt savienojuma **57** un **58** 2,4-dinitrofenilhidrazonus (2.9. attēls).

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Izmantotie reaģenti un palīgvielas

Nātrijs; metanols 99,8%, *Lab-scan*; acetonitrils, žāvēts ar P₂O₅; etanols; etilacetāts anal. tīrs, SIA "Enola"; magnija sulfāts, b/ū; dihlormetāns; acetons; dietiloksalāts, 99%, *Alfa Aesar*; 1,1-difenilacetons, 98%, *Sigma Aldrich*; 3-pentanons, 99%, *Alfa Aesar*; butanons; dimetilsulfoksīds; *terc*-butilmetilēteris; 4-nitrobenzaldehīds, 99%, *Alfa Aesar*; glicīns; nātrija nitrīts; anilīns, destilēts; sālsskābe, koncentrēta, SIA "Enola"; *p*-anizidīns, ≥99%, *Sigma Aldrich*; *p*-nitroanilīns; etiķskābe, ledus, SIA "Enola"; *m*-fenilēndiamīns, 99%, *Sigma Aldrich*; 2,4-dinitrofenilhidrazīns.

3.2. Aparatūra un tās iestatījumi

¹H-KMR spektroskopija. Analizējamo vielu spektrus uzņēma DMSO-d₆ vai D₂O šķīdumā ar instrumentu *Varian 400 MR* un *Bruker F300*, ķīmiskās nobīdes mērīja attiecībā pret trimetilsilānu (TMS) kā iekšējo standartu.

Kušanas temperatūra. Noteica ar instrumentu *Stuart SMP3* (precizitāte ± 0,1 °C).

3.3. Ciklopentāntrionu sintēze

1,2,4-Ciklopentāntrioni vispārīgi iegūti pēc vienas metodes, bet katrā gadījumā ar dažādām tās modifikācijām.

3,5-Dimetilciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāls (58)

250 ml apaļkolbā ar atteces dzesinātāju 50 ml metanola pa mazām porcijām pievienoja 1,10 g (120 mmol) nātrija. Kad viss nātrijs izreaģējis, pievienoja 7,9 ml (58 mmol) dietiloksalāta. Radās balta suspensija, kurai pievienojot pentān-3-onu (**7e**), šķīdums iekrāsojās dzeltens. Pēc 3 h stundu vārīšanas tas kļuva brūngani dzeltens un parādījās nogulsnes. Lieko šķīdinātāju notvaicēja pazeminātā spiedienā un iegūtās brūngani dzeltenās nogulsnes mazgāja ar 2x100 ml MTBE. Lieko šķīdinātāju ietvaicēja pazeminātā spiedienā. Pārkristalizē no

MeOH/H₂O maisījuma. Ieguva 9,07 g (85%) dzeltenas kristāliskas vielas ($t_{\text{kuš}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ (sadalās)).

¹H-KMR spektrs (300 Hz, D₂O, δ): 8.77 (C=C-OH); 3.60 (1H, kv, $J = 7.3 \text{ Hz}$ CH-CH₃), 1.63 (3H, s, C=C-CH₃) 1.02 (3H, d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, CH-CH₃) m. d.

IS spektrs (KBr): 3600 – 2800 (O-H), 1646 (C=C-C=O) cm⁻¹.

Ciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāls (56)

3,96 g (172 mmol) nātrija, 11,7 ml (86 mmol) dietiloksalāta un 6,3 ml (86 mmol) acetona (**7n**). Reakcija notika pāris minūšu laikā un radās daudz dzeltenu nogulšņu, kuras mazgāja divas reizes ar 100 ml etilacetāta un divas reizes ar 100 ml metil-*terc*-butilētera. Ieguva 9,10 g (79%) dzeltenas kristāliskas vielas ($t_{\text{kuš}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ (sadalās)).

¹H-KMR spektrs (300 Hz, D₂O, δ): 8.45 (1H, s, C=C-OH); 5.70 (1H, s, HC=CO), 3.70 (2H, s, C(O)-CH₂-C(O)) m.d.

IS spektrs (KBr): 3600 – 3000, 1639 (C=C-C=O) cm⁻¹.

3,3-Difenilciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāls (59)

1,10 g nātrija (48 mmol), 5 g (24 mmol) 1,1-difenilacetona (**7o**) un 3,3 ml (24 mmol) dietiloksalāta. Šķīdumu vārīja 3 h, tad dzesēja līdz 50 °C un maisīja vēl 19 h. Šķīdums bija dūmakaini oranži dzeltens. Ieguva 0,75 g (12%) gaiši brūnas kristāliskas vielas ($t_{\text{kuš}} > 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

¹H-KMR spektrs (400 Hz, d₆-DMSO, δ): 8.50 (1H, s, C=C-OH); 7.04-7.44 (10H, m, (C₆H₅)₂C), 5.50 (1H, s, HC=C-O) m.d.

IS spektrs (KBr): 3600 – 2800 (O-H), 1716 (C=O), 1639 (C=C-C=O) cm⁻¹.

3-Metilciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāls (57)

3,17 g (138 mmol) nātrija, 6,2 ml (69 mmol) butanona (**7a**) un 9,4 ml (69 mmol) etiloksalāta. Šķīdumu vārīja 3 h. Tas iekrāsojās gaiši brūns. Ieguva 5,38 g (50%) gaiši brūnas kristāliskas vielas ($t_{\text{kuš}} > 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

¹H-KMR spektrs (300 Hz, D₂O, δ): 8.45 (1H, s, C=C-OH), 5.68 (1H, s, HC=COH), 1.91 (3H, s, CH₃-C=C) m.d.

IS spektrs (KBr): 3700 – 2800, 1724 (C=O), 1650 (C=C-C=O) cm⁻¹.

3.4. Ciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāls kondensācija ar *p*-nitrobenzaldehīdu

1,5-Bis-(4-nitrofenil)penta-1,4-diēn-3-ons (63)

1) 50 ml apaļkolbā ievēra 0,5 g (32 mmol) triketona sāls **56** un 0.53 g (35 mmol) *p*-nitrobenzaldehīdu (**62**), un pievienoja 30 ml 4% NaOH šķīduma. Pēc 2 stundām šķīdums iekrāsojās tumši brūns. Pēc 12 h maisīšanas pievienoja koncentrētu HCl līdz pH 7. Parādījās dzeltenas nogulsnes. Pēc 2 h stundām maisījumu filtrē. Nogulsnes pārkristalizēja no metanola. Ieguva 0,51 g (50%) dzeltenas vielas ($t_{\text{kuš}} = 248\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2) 50 ml apaļkolbā ievēra 0,5 g (32 mmol) triketona sāls **56** un 0.53 g (35 mmol) *p*-nitrobenzaldehīda (**62**). Pielēja 5 ml metanola un vārīja 2 h, tad pievienoja 1,5 ml (70 mmol) ledus etiķskābes un turpināja vārīt vēl 2 h. Ieguva dzeltenu suspensiju, ko ietvaicēja sausu rotācijas ietvaicētājā. Dzeltenajām nogulsnēm pievienoja ūdeni, samaisīja un filtrēja. Pārkristalizēja no acetonitrila. Ieguva 0,32 g (31%) dzeltenas kristālisksas vielas ($t_{\text{kuš}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-KMR}$ spektrs (300 Hz, d_6 -DMSO, δ): 8.32 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}-\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$), 8.08 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, $\underline{\text{CH}}=\text{CH}-\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$), 7.94 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, $\text{HC}=\underline{\text{CH}}-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$), 7.57 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, $\underline{\text{HC}}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{CH}}=\text{CH}$) m.d.

IS spektrs (KBr): 1670 (C=C-C=O), 1650 (C=C), 1606 (C=C), 1533 un 1349 (N-O) cm^{-1} .

4-Hidroksi-2-(4-nitrobenzilidēn)-ciklopent-4-ēn-1,3-dions (64)

Līdzīgi iepriekšējam piemēram, 50 ml apaļkolbā ievēra 1,00 g (64 mmol) triketona sāls **56** un 0,97 g (64 mmol) *p*-nitrobenzaldehīda (**62**). Pēc 20 h pievienoja konc. HCl, parādījās nogulsnes. Šķīdumu maisīja vēl 2 h un tad filtrēja. Pārkristalizēja no metanola. Ieguva 0,51 g (32%) oranžu nogulšņu ($t_{\text{kuš}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-KMR}$ spektrs (300 Hz, d_6 -DMSO, δ): 9.01 (1H, s, $\text{C}=\text{C}-\underline{\text{OH}}$), 8.20 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, $\underline{\text{CH}}-\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{CH}}$), 7.65 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, $\underline{\text{CH}}-\text{C}(\text{C}=\text{C})-\underline{\text{CH}}$), 6.26 (1H, $\text{C}=\underline{\text{CH}}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{NO}_2$), 6.18 (1H, s, $\text{HO}-\text{C}=\text{C}-\underline{\text{CH}}$) m. d.

IS spektrs (KBr): 1650 (C=C), 1604 (C=C), 1518 un 1345 (N-O) cm^{-1} .

3.4. Azo-sametināšanas reakcijas

3-Fenilazociklopentān-1,2,4-trions (65)

0,5 g (32 mmol) triketona nātrija sāls **56** izšķīdināja 20 ml ūdens un atdzesēja ledus vannā līdz 0 °C. 0,9 ml (96 mmol) anilīna izšķīdināja 10,2 ml ūdens, kam pievienots 3,2 ml koncentrētas sālsskābes, un ledus vannā atdzesēja līdz 0 °C. Atdzesētam anilīna šķīdumam uzmanīgi pa pilienam pievienoja 0,66 g (96 mmol) NaNO₂, izšķīdināta 3 ml ūdens, lai nenotiktu gāzes izdalīšanās. NaNO₂ pievienošanas brīdī novēroja dzeltenu nogulšņu veidošanos. Pēc 1 h maisīšanas ledus vannā, nogulsnes filtrēja. Ieguva 0,3 g (44%) dzeltenu nogulšņu no skābas vides ($t_{\text{kuš}} = 150$ °C).

65d: ¹H-KMR spektrs (400 Hz, d₆-DMSO, δ): 13.81 (1H, s, N-H), 7.67 -7.48 (5H, m, -C₆H₅) 3.79 (2H, s, O=C-CH₂-C=O) m.d.

65e: ¹H-KMR spektrs (400 Hz, d₆-DMSO, δ): 13.73 (1H, s, C=C-OH), 7.54 – 7.44 (5H, m, -C₆H₅) 3.86 (2H, s, O=C-CH₂-C=O) m.d.

IS spektrs (KBr): 3300 – 2400 (O-H), 1743 (pieclocekļu cikla C=O), 1682 (C=N), 1639 (C=C) cm⁻¹.

Pārējie azosametināšanas produkti iegūti ar to pašu metodi, bet ar nelielām variācijām.

3-(4-Nitrofenilazo)ciklopentān-1,2,4-trions (66)

1,32 g (96 mmol) *p*-nitroanilīna šķīdumu sildīja, lai veicinātu tā šķīšanu. Šķīdums ar NaNO₂ iekrāsojās oranžs, parādījās dzeltenas nogulsnes. Tās pārkristalizēja no etanola. Pie pH 6 veidojās tumši sarkans šķīdums ar tumšiem eļļas pilieniem.

Skābā vidē ieguva 0.42 g (50%) dzeltenu nogulšņu ($t_{\text{kuš}} = 126$ °C).

66d: ¹H-KMR spektrs (400 Hz, d₆-DMSO, δ): 13.43 (1H, s, N-H), 8.35 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, NO₂-C₆H₄), 7.87 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, NO₂-C₆H₄), 3.85 (2H, s, O=C-CH₂-C=O) m.d.

66e: ¹H-KMR spektrs (400 Hz, d₆-DMSO, δ): 13.36 (1H, s, C=C-OH), 8.32 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, NO₂-C₆H₄), 7.70 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, NO₂-C₆H₄), 3.94 (2H, s, O=C-CH₂-C=O) m.d.

IS spektrs (KBr): 1742 (pieclocekļu cikla C=O), 1702 (C=N), 1513 un 1337 (NO₂) cm⁻¹.

3-(4-Metoksifenilazo)ciklopentān-1,2,4-trions (67)

1,18 g (96 mmol) *p*-metoksianilīna. Sākumā skābā vidē šķīdums iekrāsojās oranžs, bet ar laiku kļuva brūns un parādījās tumši brūnas nogulsnes. Pie pH 6 šķīdums bija tumši sarkans ar tumšām nogulsnēm.

Skābā vidē ieguva brūnas nogulsnes, 0.3 g (36%), ($t_{\text{kuš}} = 175$ °C).

68d: ^1H -KMR spektrs (400 Hz, d_6 -DMSO, δ): 7.65 (2H, d, $J = 9.1$ Hz, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$), 7.09 (2H, d, $J = 9.1$ Hz, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$), 3.88 (2H, s, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3.80 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$) m.d.

68e: ^1H -KMR spektrs (400 Hz, d_6 -DMSO, δ): 7.49 (2H, d, $J = 9.1$ Hz, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$), 7.06 (2H, d, $J = 9.1$ Hz, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$), 3.80 (2H, s, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3.78 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$) m.d.

IS spektrs (KBr): 3700 - 3300 (N-H), 3300 - 2400 (O-H), 1746 (pieclocekļu cikla $\text{C}=\text{O}$), 1686 ($\text{C}=\text{N}$), 1629 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

3-(3-Hidroksifenilazo)-ciklopentān-1,2,4-trions (68)

0,5 g (32 mmol) triketona nātrija sāls **56**, 0,35 g (32 mmol), *m*-diaminobenzola un 0,44 g (32 mmol) NaNO_2 . Nitrīta pievienošanas brīdī sākumā radās oranžas nogulsnes, kas kļūva tumši ķieģeļsarkanas, un šķīdums kļūva biezs. Novēroja arī gāzes izdalīšanos.

Skābā vidē ieguva 0,5 g (60%) ķieģeļsarkanu nogulšņu ($t_{\text{kuš}} < 250$ °C).

68d ^1H -KMR spektrs (300 Hz, d_6 -DMSO, δ): 8.20 - 7.30 (4H, m, $\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{OH}$), 3.53 (2H, s, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$).

68e ^1H -KMR spektrs (300 Hz, d_6 -DMSO, δ): 8.20 - 7.30 (4H, m, $\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4-\text{OH}$), 3.52 (2H, s, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$).

IS spektrs (KBr): 3600 - 2000 (O-H), 1738 (pieclocekļu cikla $\text{C}=\text{O}$), 1675 ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} .

3.5. Ciklopentān-1,2,4-trionu nātrija sāļu reakcija ar 2,4-dinitrofenilhidrazīnu

3-Metilciklopentān-1,2,4-triona 2,4-dinitrofenilhidrazons (70)

Iesvēra 0,5 g (29 mmol) ciklopentān-1,2,4-triona dinātrija sāli **57**, un to izšķīdināja 10 ml ūdens. 0,57 g (29 mmol) 2,4-dinitrofenilhidrazīna (**69**) izšķīdināja 7,5 ml dimetilsulfoksīda, ko pievienoja triketona **57** šķīdumam. Pielēja 0,3 ml (58 mmol) ledus etiķskābes. Maisīja 20 h. Radās dzeltenas nogulsnes, kuras pārkristalizēja no etanola. Ieguva 0,45g (51%) dzeltenas vielas ($t_{\text{kuš}} = 180 - 190$ °C (sadalās)).

^1H -KMR spektrs (300 Hz, d_6 -DMSO, δ): 13.99 (1H, s, $\text{N}-\text{H}\cdot\text{O}=\text{C}$), 8.86 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}$), 8.34 (1H, dd, $J = 9.7$, $J = 2.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}$), 8.02 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}$), 3.62 (2H, s, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3.46 (1H, kv, $J = 7.4$ Hz, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.14 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, $\text{CH}-\text{CH}_3$) m. d.

IS spektrs (KBr): 3700 - 3400 (N-H), 3400 - 1900 (O-H), 1647 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1514 un 1334 (N-O) cm^{-1} .

3,5-Dimetilciklopentān-1,2,4-triona 2,4-dinitrofenilhidrazons (71)

Iesvēra 0,5 g (32 mmol) ciklopentān-1,2,4-triona dinātrija sāli **58**, un to izšķīdināja 10 ml ūdens. 0,63 g (32 mmol) 2,4-dinitrofenilhidrazīna (**69**) izšķīdināja 7,5 ml dimetilsulfoksīda, ko pievienoja triketona **58** šķīdumam. Pielēja 0,4 ml (64 mmol) ledus etiķskābes. Maisīja 20 h. Radās brūngani oranžas nogulsnes, kuras pārkristalizēja no etanola. Ieguva 0.47 g (51%) ķieģelsarkanas vielas ($t_{\text{kuš}} = 110 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ (sadalās)).

^1H -KMR spektrs (300 Hz, d_6 -DMSO, δ): 14.33 (1H, s, N-H.O=C), 8.94 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, CH=CH-C(NO₂)-CH), 8.54 (1H, dd, $J = 9.1$, $J = 2.5$ Hz, CH=CH-C(NO₂)-CH), 8.21 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, CH=CH-C(NO₂)-CH), 3.44 (2H, kv, $J = 7.0$ Hz, O=C-CH(CH₃)-C=O), 3.21 (1H, kv, $J = 7.1$ Hz, O=C-CH(CH₃)-C=N), 1.30 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, CH-CH₃), 1.26 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, CH-CH₃) m. d.

IS spektrs (KBr): 3700 – 3400 (N-H), 3400 – 1900 (O-H), 1647 (C=C-C=O), 1574 un 1333 (N-O) cm^{-1} .

SECINĀJUMI

1. Ciklopentān-1,2,4-trionu sāļi pastāv monoenolāta veidā, un to attīrīšana ir apgrūtināta, jo tie ir nestabili.
2. Ciklopentān-1,2,4-triona nātrija sāls kondensācija ar *p*-nitrobenzalhīdu notiek bez vides pH maiņas, bet bāziskā vidē notiek cikla atvēršanās.
3. Azosametināšanas reakciju produkti, kas iegūti skābā vidē, ir dzelteni vai brūni savienojumi, kas izšķīstot veido dzeltenu krāsojumu, bet bāziskā – sarkanu, tomēr bāziskā vidē tie nav stabili, un veidojas piemaisījumi.
4. Azosametināšanas reakciju produkti šķīdumā pastāv divu tautomēro formu līdzsvarā – azo-enola un keto-hidrazona formās.
5. Ciklopentāntrionu 2,4-dinitrofenilhidrazoni pastāv keto-hidrazona formā, veidojot iekšmolekulāru ūdeņraža saiti.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Howard, G.A.; Slater, C.A.; Tatchell, A.R. Some observations on the isomerization of humulone. *J. Inst. Brew.* **1957**, *63*, 237-248.
2. Waller, C.W.; Hutchings, B.L.; Wolf, C.F.; Broschard, R.W.; Goldman, A.A.; Williams, J.H. Degradation of aureomycin. III. 3,4-Dihydroxy-2,5-dioxocyclopentane-1-carboxamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4978-4979. [atraš]
3. Guillén, M.D.; Ibargoita, M.L. Influence of the moisture content on the composition of the liquid smoke produced in the pyrolysis process of *Fagus Sylvatica* L. wood. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47*, 4126-4136.
4. Wang, Y.; Hu, X.; Min, Z.; Mourant, D.; Li, T.; Gunawan, R.; Li, C.H. Catalytic steam reforming of cellulose-derived compounds using a char-supported iron catalyst. *Fuel Processing Technol.* **2013**, *116*, 234-240.
5. Fatiadi, A.J. Synthesis of 1,3-(dicyanomethylene)croconate salts. New bond-delocalized dianion, "Croconate Violet". *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2586-2587.
6. Fatiadi, A.J. Pseudooxocarbons. Synthesis of 1,2,3-tris(dicyanomethylene) croconate salts. A new bond-delocalized dianion, croconate blue. *J. Org. Chem. Soc.* **1980**, *45*, 1338-1339.
7. Zhang, X.; Li, C.; Cheng, X.; Wang, X.; Zhang, B. A near-infrared croconium dye-based colorimetric chemodosimeter for biological thiols and cyanide anion. *Sensors and Actuators B* **2008**, *129*, 152-157.
8. Song, X.; Foley, J.W. A new water-soluble near-infrared croconium dye. *Dyes and Pigments* **2008**, *78*, 60-64.
9. Kurdiukova, I.V.; Kulinich, A.V.; Ishchenko, A.A. Far-infrared squarate and croconate dianions derived from tetranitrofluorene. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1564-1567.
10. Forsen, S.; Nilsson, M.; Burton, J.S.; Stevens, R. Spectroscopic studies on enols. Part 6. Enolisation and hydrogen bonding in 3-acylcyclopentane-1,2,4-triones. *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 513-520.
11. Гринвалде, А.К.; Грен, Э.Я.; Страдынь, Я.П. Спектроскопическое изучение валентных колебаний гидроксильных групп енолизированных β-дикетонов и трикетонов. *Ж. Прикл. Спектроскопии* **1970**, *12*, 504-508.

12. Franklin, R.W.; Ward, R.S.; Roberts, D.W. Synthesis and tautomeric structures of acylcyclopentane-1,2,4-triones. *J. Chem. Research, Synopses* **1981**, 272-273. [спектри]
13. Cimarusti, C.M.; Wolinsky, J. Nuclear magnetic resonance spectra of the enol acetates and ethers of methylcyclopentanetriones and -diones. Homoallylic spin coupling. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4118-4121.
14. Diels, O.; Sielisch, J.; Müller, E. Ueber Methyl-1-cyclopentantrion-(2,4,5). *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 1328-1340.
15. Claisen, L.; Ewan, T. Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf Dibenzylketon. *Lieb. Ann.* **1895**, *284*, 245-299.
16. Wislicenus, W.; Melms, F. Ringschlußsynthesen mit Oxalester. *Lieb. Ann.* **1924**, *436*, 101-112.
17. Light, R.J.; Hauser, C.R. Cyclization of 1,5-diphenyl-1,3,5-pentanetrione with ethyl oxalate. 3,5-Dibenzoyl-1,2,4-cyclopentanetrione and its quinoxaline. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1296-1297.
18. Diels, O.; Sielisch, J.; Müller, E. Ueber Methyl-1-cyclopentantrion-(2,4,5). *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 1328-1340.
19. Boothe, J.H.; Wilkinson, R.G.; Kushner, S.; Williams, J.H. Synthesis of Aureomycin Degradation Products. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *75*, 1732-1733.
20. Vandewalle, M.; Dewaele, S.; Alderweireldt, F.; Verzele, M. Acylcyclopentanones. I. The synthesis of 3-acylcyclopentane-1,2,4-triones. *J. Chem. Soc.* **1964**, 367-370.
21. Orchin, M.; Butz, L.W. The Hydrogenation of 3-Methylcyclopentane-1,2,4-trione. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2298-2299.
22. Van Wijnsberghe, L.; Vandewalle, M. V. Synthesis of alkylsubstituted 1,3-cyclopentenediones and 1,3-cyclopentanediones. *Bull. Soc. Chim. Belges*, **1970**, *79*, 699-706.
23. Koenigs, E.; Ottmann, W. Über eine Teilsynthese des Homo-cinchlopins und einige Cyclopentantrion-Derivate. *Chem. Ber.* **1921**, *6*, 1921-1350.
24. Лагидзе, Д.Р.; Ананченко, С.Н.; Торгов, И.В. Получение 2-алкилциклопентандионов. Изв. АН СССР, Сер. хим. **1965**, 1899-1901.
25. Boyce, C.B.C.; Whitehurst, J.S. 5:6:7:8-Tetrahydro-8-methylindane-1:5-dione. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2022-2024.
26. Hiraga, K. Syntheses of 1,3-Cyclopentanediones. *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, *13*, 1359-1361.
27. De Clercq, P.; Vandewalle, M. A novel synthesis of (d1)-prostaglandin F_{1α}. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1974**, *83*, 305-326.

28. Vandewalle, M.E. Cyclopentene derivatives. GB 1310685, March 21, 1973.
29. Vandewalle, M.; Dewaele, S.; Verzele, M. The Chemistry of Acylcyclopentanones. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1964**, 72, 300-302.
30. Chickos, J.S. The synthesis of 3,5-dicarbethoxy-1,2,4-cyclopentanetrione. A Correction. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1231-1232.
31. Ruggli, P.; Doebel, K. Ketones, ketone acids, and enollacetones. X. Diethyl cyclopentane-1,3-dione-2,5-dicarboxylate. *Helvetica Chimica Acta* **1946**, 29, 600-609.
32. Hong-Yan, C.; Tong-Lai, Z.; Jian-Guo, Z.; Kai-Bei, Y. Synthesis and structure analysis of diammonium 3,5-dinitro-1,2,4-cyclopentanetrione. *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, 36, 181-187.
33. Ashurst, P.R.; Brown, P.M.; Elvidge, J.A.; Stevens, R. Chemistry of hop constituents. XXVII. Further model compounds of hulupone and humulinic acid. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6543-6547.
34. Burton, J.S.; Stevens, R. Chemistry of hop constituents. Part XVIII. Hydrogenation of the hulupone. *J. Chem. Soc.* **1963**, 4382-4386.
35. Burton, J.S.; Elvidge, J.A.; Stevens, R. Chemistry of hop constituents. Part XX. The constitution of humulinic acid A and B as indicated by proton magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3816-3822.
36. Stevens, R.; Wright, D. The Chemistry of Hop Constituents. Part XV. Tetrahydrocohulupone. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1763-1768.
37. Campbell, T.W. The oxydation of di-*t*-butylpyrogallol by oxygen in alkaline solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 4190-4195.
38. Corbett, J.F. Hydroxy quinones. IV. Reaction of 2,6-dihydroxybenzoquinones with alkali. *J. Chem. Soc. C: Organic* **1966**, 2408-2410.
39. Corbett, J.F. Chemistry of Hydroxyquinones. Part VI. Formation of 2-Hydroxy-semiquinones during the Autoxidation of Benzene-1,2,4-triols in Alkaline Solution. *J. Chem. Soc. C: Organic* **1970**, 2101-2106.
40. Wright, D. The chemistry of hop constituents. Part XVI. The preparation of hulupone and cohulupone. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1769-1773.
41. Howard, G.A.; Slater, C.A. The Chemistry of Hop Constituents. Part X. Structure of Degradation Product of Humulinone. *J. Chem. Soc.* **1957**, 1924-1925.
42. Verzele, M.; De Pooter, H.; Schamp, N. Synthesis of 5-isovarelyl-3,3-dimethyl-1,2,4-cyclopentanetrione, a homologue of tetrahydrohulupone. *Bull. Soc. Chim. Belges* **1969**, 78, 277-284.

43. Leucht, E.; Riedl, W. C-Acylierung von 3-alkyl-cyclopentantrion-(1.2.4). *Ann. Chem.* **1963**, *669*, 55-65.
44. Wieland, H.; Über die chemische Natur der Hopfenharz-Säuren (I). *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 102-112.
45. Vēze, K. 1,2,4-ciklopentāntrionu iegūšanas metodes. Kurša darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2015.
46. De Buyck, L.; Verhe, R.; De Kimpe, N.; Courtheyn, D.; Schamp, N. Alternative synthesis of 3,3,5-trimethyl-1,2,4-cyclopentanetrione. *Bull. Soc. Chim. Belges* **1981**, *90*, 837-846.
47. Overberger, C. G.; Lighthelm, E. S.; Swire, E. A. Cyclic Sulfones. The Condensation of Ethyl Oxalate with Arylmethyl Sulfones. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2853-2855.
48. Ogliaruso, M.A.; Romanelli, M. G.; Becker, E. I. Chemistry of Cyclopentadienones. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261-367.
49. Tietze, L. F.; Eicher, Th. Reactions and syntheses in the organic chemistry laboratory. University Science Books: Mill Valey, California, 1989, 297.
50. Huang, F.; Wu, Y.; Gu, D.; Gan, F. Spectroscopic and thermal properties of short wavelength metal (II) complexes containing α -isoxazolylazo- β -diketones as co-ligands. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 2856-2860.
51. Ummathur, M. B.; Sayudevi, P.; Krishnankutty, K. Schiff bases of 3-[2-(1,3-benzothiazol-2-yl)hydrazinylidene] pentane-2,4-dione with aliphatic diamines and their metal complexes. *J. Argent. Chem. Soc.* **2009**, *97*, 31-39.

Maģistra darbs „ Ciklopentān-1,2,4-trionu sintēze un īpaģības ” izstrādāts LU Ķģimģijas
(*darba nosaukums*)
fakultātģ.

Ar savu parakstu aplģecinu, ka pģtģjums veikts patstāvģgi, izmantoti tikai tajā norādģtie
informāģijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopģja atbilst izdrukai.

Autors: _____
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atģģifrģjums*)

Rekomendģju/nerekomendģju darbu aizstāvģģšanai

Vadģtājs profesors, Dr.h.ģģm. Andris Zģcmanģs: _____
(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Recenzente docente, Dr.chem. A.Plotnģe: _____
(*personiskais paraksts*) (*datums*)

Darbs iesniegts Ķģimģijas fakultātģ: _____ (*datums*)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiģģ: _____ Vģja Gutāne
(*personiskais paraksts*)

Darbs aizstāvģģts bakalaura gala pārbaudģģjuma komisģģģ sģdģ:

_____ protokols Nr. _____ (*ģeraksta sekretārs*)
(*datums*) (*protokola Nr.*)

Komisģģģ sekretāre, lektore: _____
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atģģifrģjums*)