

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

**COMPUȘI HETEROCICLICI
INTERMEDIARI ÎN FABRICAREA
MATERIALELOR FOTSENSIBILE COLOR**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
PROF.DR.CHIM.CAROL CSUNDERLIK**

**BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA**

**DOCTORAND
ING.BERCEAN VASILE NICOLAE**

1998

BUPT

CUPRINS

DATE DE LITERATURA

	pag
1. Introducere	7
1.1. Principiile de realizare ale materialelor fotosensibile color pe bază de halogenuri de argint	7
1.2. Formarea imaginii colorate prin reacția de cuplare oxidativă	8
1.2.1. Agenți de dezvoltare color	9
1.2.2. Mecanismul reacției de dezvoltare cromogenă	9
1.2.3. Formatori de culoare(cuplanți)	11
1.2.3.1. Formatori de culoare(cuplanți) galbeni	13
1.2.3.2. Formatori de culoare(cuplanți) magenta	14
1.2.3.3. Formatori de culoare(cuplanți) cian	22
1.2.3.4. Cuplanți incolori	24
2. Formatori de culoare(cuplanți) magenta și metode de sinteză ale acestora	26
2.1. 1-Aril-3-benzamido-5-pirazolone(XLV;PUG=H)	26
2.1.1. Sinteza 1-aril-3-amino-5-pirazolonelor(XLVII)	27
2.1.2. Amidarea(benzoilarea) 1-aril-3-amino-5-pirazolonelor	29
2.1.3. Sinteza 1-aril-3-benzamido-5-pirazolonelor-4-substituite(XLV)	30
2.2. 1-Aril-3-anilino-5-pirazolone(LIX)	31
2.2.1. Sinteza 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor(LIX) prin grefarea substituentului anilinic pe un ciclu pirazolonic existent	31
2.2.2. Sinteza 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor(LIX) prin ciclizarea derivaților funcționali cu azot ai grupei nitril din acid cianacetic	32
2.2.3. Sinteza 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor-4-substituite(LXXX)	36
2.3. Compuși heterociclici policondenșați	36
2.3.1. Sinteza 1H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3,6-disubstituiți(LXXXI)	41
2.4. Cerințe de calitate impuse formatorilor de culoare	44

CERCETARI ORIGINALE

3. Rezultate obținute	46
3.1. Obiective urmărite	46
3.2. Obținerea formatorilor de culoare derivați de 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino)benzamido-5-pirazolonă(I,II)	48
3.2.1. Obținerea 2,4,6-tricloroanilinei(XII)	48
3.2.2. Obținerea 2,4,6-triclorofenilhidrazinei(XIII)	49
3.2.3. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei(IV)	50
3.2.4. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-nitro)benzamido-5-pirazolonei(V)	51
3.2.5. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino)benzamido-5-pirazolonei(VI)	52
3.2.6. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-acilamino)benzamido-5-pirazolonelor(I)	52

3.2.7. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-alcilsuccinimido)benzamido-5-pirazolonelor(II)	53
3.3. Obținerea formatorilor de culoare derivați de 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazolonă(IX)	55
3.3.1. Metode de obținere ale 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)-anilino-5-pirazolonei(IX)	56
3.3.2. Alegerea metodei de obținere pentru 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazolonă(IX)	58
3.3.3. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alcilsuccinimido)anilino-5-pirazolonelor(III)	59
3.3.4. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-5-pirazolonelor(XXVIII)	60
3.4. Obținerea anhididelor alchil succinice(VIII)	63
3.5. Obținerea formatorilor de culoare pirazonici colorați(cuplanți mască)	65
3.6. Concluzii asupra formatorilor de culoare pirazonici	72
3.7. Obținerea formatorilor de culoare din clasa 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-substituiți(C, CI)	73
3.7.1. Obținerea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII)	73
3.7.2. Proprietățile 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CII) și ale 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazoluluiCXXIa)	77
3.7.2.1. Obținerea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXIa)	77
3.7.2.2. Comportarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXIIa) și a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII), în mediu acid și bazic	78
3.7.2.3. Comportarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazoluluiCXXIa) și a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII) față de hidrazină	79
3.7.3. Obținerea 1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(C) și a coloranților azometinici derivați din aceștia(CIX)	80
3.7.3.1. Obținerea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-acilhidrazino-pirazolilor(CIII)	81
3.7.3.2. Obținerea 1H-3-alkil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CV)	81
3.7.3.3. Obținerea 1H-3-alkil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CVII)	82
3.7.3.4. Obținerea 1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(C) prin decarboxilarea 1H-3-alkil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CVII)	83
3.7.3.5. Obținerea 1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(C) prin hidroliza cu decarboxilare a 1H-3-alkil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CV)	83
3.7.3.6. Obținerea coloranților azometinici(CIX) derivați din 1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli(C) și 4,4-dietil-2-metil-p-fenilendiamină(XXIV)	86
3.7.4. Obținerea 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CI) și a coloranților azometinici derivați din aceștia(CX)	84
3.7.4.1. Obținerea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-aryliden-pirazolilor	85
3.7.4.2. Obținerea 1H-3-aryl-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CVI)	88

3.7.4.3. Obținerea 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CI)	91
3.7.4.4. Obținerea coloranților azometinici(CX) derivați din 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli(CI) și 4,4-dietil-2-metil-p-fenilendiamină(XXIV)	93
3.7.5. Concluzii asupra formatorilor de culoare 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]- -s-triazolici-3-alchil(aryl) substituiți	94
4. Descrierea părții experimentale	96
4.1. Materii prime utilizate;proveniență și preparare	96
4.2. Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino)benzamido-5-pirazolonei(VI) și a formatorilor de culoare derivați(I,II)	99
4.2.1. Sinteza 2,4,6-tricloroanilinei(XII)	99
4.2.2. Sinteza 2,4,6-triclorofenilhidrazinei(XIII)	99
4.2.3. Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei(IV)	100
4.2.3.1. Sinteza clorhidratului β -imino- β -etoxi-propionatului de etil(XIXa)	100
4.2.3.2. Sinteza β -imino- β -etoxi-propionatului de etil(XIX)	100
4.2.3.3. Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei(IV)	101
4.2.4. Sinteza formatorilor de culoare magenta din clasa 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(3-acilamino)benzamido-5-pirazolonei(I)	102
4.2.5. Sinteza formatorilor de culoare magenta din clasa 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(3-alchilsuccinimido)benzamido-5- -pirazolonei(II)	102
4.2.6 Sinteza coloranților azometinici derivați din 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(3-acilamino)benzamido-5-pirazolone(I) și 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(3-alchilsuccinimido)benzamido-5-pirazolone(II)	103
4.3.Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazolonei(IX) și a formatorilor de culoare derivați(III,XXVIII)	104
4.3.1. Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(2-cloro-5-nitro)anilino-5-pirazo- -lonei(XXXVI)	104
4.3.2. Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazo- -zolonei(IX)	105
4.3.3. Sinteza formatorilor de culoare magenta din clasa 1-(2,4,6-tricloro- -fenil)-3-(2-cloro-5-alchilsuccinimido)anilino-5-pirazolonei(III)	105
4.3.4. Sinteza formatorilor de culoare magenta din clasa 1-(2,4,6-tricloro- -fenil-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-5-pirazolonei(XXVIII)	106
4.4. Sinteza anhidridelor alchilsuccinice(VIII)	107
4.4.1. Sinteza esterilor etilici ai acizilor α -cloro(bromo)carboxilici(XLVIII)	107
4.4.2. Sinteza anhidridelor alchilsuccinice(VIII)	107
4.5. Sinteza formatorilor de culoare colorați(cuplanți "mască"), proveniți din formatorii de culoare I,II,III,XXVIII.	109
4.6. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului(CXVI)	109
4.6.1. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului, cu separarea intermediarilor	109
4.6.1.1. Sinteza tiosemicarbazonei α -cloroacetilacetatului de etil(CXIV)	109
4.6.1.2. Sinteza 2-amino-5-metil-6-etoxicarbonil-1,3,4-tiadiazinei(CXV) din tiosemicarbazona α -cloroacetilacetatului de etil(CXIV)	110

4.6.1.3. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului(CXVI) din tiosemicarbazona α -cloroacetilacetatului de etil,fără separarea 2-amino-5-metil-6-etoxicarbonil-1,3,4-tiadiazinei(CXV)	110
4.6.2. Sinteza directă a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului(CXVI) din tiosemicarbazidă(CXI) și α -cloroacetilacetat de etil	111
4.7. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII) și a unor compuși derivați	111
4.7.1. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII) ,din 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazol(CXVI),prin diazotare și reducere	111
4.7.2. Sinteza clorhidratului 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CIIa),prin condensarea tiocarbonohidrazidei(CXIII) cu α -cloroacetilacetat de etil(CXII)	111
4.7.3. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXIIa)	111
4.7.4. Hidroliza în mediu acid a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXIIa)	113
4.7.4.1. Acțiunea acidului clorhidric;sinteza clorhidratului 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CIIa)	113
4.7.4.2. Acțiunea acidului sulfuric conc.;sinteza 1H-3-metil-4-carboxi-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXVI)	114
4.7.5. Hidroliza în mediu alcalin a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII), cu formarea 1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazolului(CXXVII)	114
4.7.6 Condensarea 1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazolului(CXXVII) cu benzaldehida, cu formarea 1H-3-metil-4-carboxi-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXVI)	114
4.7.7. Sinteza 1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CXXIV)	
4.7.7.1. Hidrazinoliza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CII)	115
4.7.7.2.Hidrazinoliza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXIIa)	115
4.7.8. Sinteza 1H-3-metil-4-benzilidenhidrazonocarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului(CXXV)	115
4.8. Sinteza formatorilor de culoare magenta din clasa 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-alchil substituiți(C) și a coloranților azometinici derivați(CIX)	116
4.8.1. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-acilhidrazino-pirazolilor(CIII)	116
4.8.2. Sinteza 1H-3-alchil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CV)	116
4.8.3. Sinteza 1H-3-alchil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CVII)	117
4.8.4. Sinteza 1H-3-alchil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(C)	117
4.8.4.1. Decarboxilarea 1H-3-alchil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CVII)	117
4.8.4.2. Hidroliza cu decarboxilare a 1H-3-alchil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CV)	118
4.8.5. Sinteza coloranților azometinici(CIX) derivați din 1H-3-alchil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli(C) și 4,4-dietil-2-metil-p-fenilendiamină	118

4.9. Sinteza formatorilor de culoare magenta din clasa 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-aryl substituiți(CI) și a coloranților azometinici derivați(CX)	119
4.9.1. Sinteza 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazolilor(CIV)	119
4.9.1.1. Condensarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CII) cu benzaldehide substituite(CXXI)	119
4.9.1.2. Condensarea tiocarbonhidrazidei(CXIII) cu benzaldehide substituite(CXXI) și α -cloroacetilacetat de etil(CXII)	119
4.9.2. Sinteza 1H-3-aryl-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CVI)	120
4.9.2.1. Ciclizarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazolilor(CIV), prin acțiunea bromului, în mediu de acid acetic, în prezența acetatului de sodiu anhidru	120
4.9.2.2. Ciclizarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazolilor(CIV), prin dehidrogenare oxidativă cu tetraacetat de plumb, în mediu de acid acetic	120
4.9.3. Sinteza 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor(CI)	121
4.9.4. Sinteza coloranților azometinici(CX) derivați din 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli(CI) și 4,4-dietil-2-metil-p-fenilendiamină	121
5. Concluzii	122
6. Glosar de formule	124
7. Bibliografie	150

DATE DE LITERATURA

1.INTRODUCERE

1.1. PRINCIPIILE DE REALIZARE ALE MATERIALELOR FOTOSENSIBILE COLOR PE BAZĂ DE HALOGENURI DE ARGINT

După descoperirea în 1861 de către James Clarck Maxwell, a principiului de compunere tricromatică a culorilor, folosind cele trei culori de bază: roșu, verde, albastru, (cu λ_{\max} la 650nm, 530nm, 460nm), numită sinteza aditivă a culorilor. (Planșa 1.), au fost imaginate diverse procedee de reproducere a imaginilor colorate. Dintre acestea au fost folosite mai mult filmele cu elemente lenticulare și filmele cu linii paralele sau mozaicuri colorate [1]. Din cauza luminozității scăzute a materialelor color realizate prin sinteza aditivă, ceea ce impunea folosirea la proiecție a luminii de intensitate mare, cu timpul s-a impus procedeul de sinteză substractivă a culorilor (Planșa 1.). Acest procedeu folosește ca și culori de bază, complementarele culorilor de bază din sistemul aditiv și anume: galben (λ_{\max} 450 nm), magenta sau roșu - purpuriu (λ_{\max} 540 nm), cian (albastru-verzui (λ_{\max} 610 nm) [1], sau galben (λ_{\max} 440 nm), magenta (λ_{\max} 540 nm), cian (λ_{\max} 660 nm) [3].

Principiul de realizare al materialelor fotosensibile color prin sinteza substractivă a culorilor, a fost imaginat de Rudolf Fischer în 1912, dar realizarea practică a acestor materiale a fost reușită abia prin anii 1930, de către firmele Agfa și Eastman Kodak Co. prin producerea materialelor color cu dezvoltare selectivă (Planșa 2) [2], respectiv a celor cu formatori de culoare încorporați (Planșa 3.) [3].

În ambele cazuri, pe un suport adecvat sunt dispuse straturi de emulsie de halogenuri de argint sensibilizate la culorile de bază: albastru, verde și roșu. Datorită sensibilității naturale a halogenurilor de argint la radiațiile ultraviolete, după stratul sensibil la albastru se intercalează un strat filtru galben, care împiedică radiațiile ultraviolete și albastre să impresioneze straturile sensibilizate la verde, respectiv roșu.

În urma prelucrării materialului fotosensibil color, în cele trei straturi se vor forma coloranți cu culori complementare culorilor la care au fost sensibilizate; astfel în stratul sensibilizat la albastru se va forma colorant galben, în cel sensibilizat la verde, colorant magenta, iar în cel sensibilizat la roșu, colorant cian.

În acest fel, la fotografierea unui obiect conținând zone albe, negre, roșii, verzi și albastre, vor forma imagine straturile: toate trei în zona spațiilor albe, nici unul în zona spațiilor negre, stratul sensibil la roșu în zona spațiului roșu, stratul sensibil la verde în zona spațiului verde și stratul sensibil la albastru în zona spațiului albastru.

În toate cazurile, imaginea colorată se formează prin cuplarea oxidativă a dezvoltatorului (revelatorului color) cu specii nucleofile de compuși cunoscuți sub numele de cuplanți sau formatori de culoare [2], prezenți în revelator sau în straturile de emulsie (cuplanți încorporați).

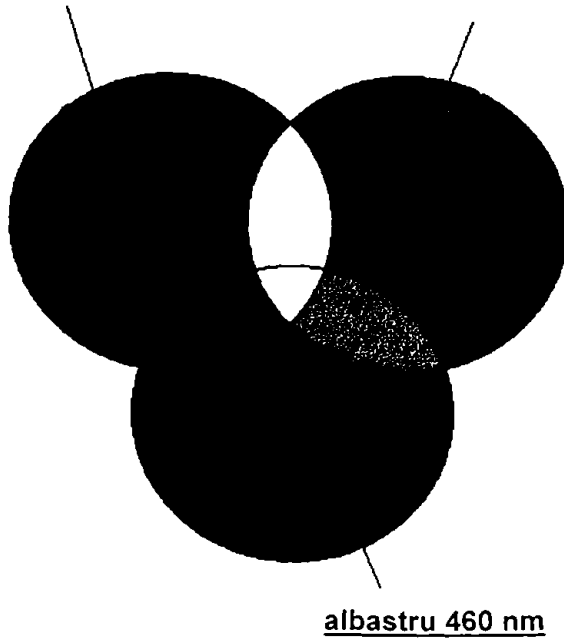
Metoda cu dezvoltare selectivă (Planșa 2) se folosește doar pentru realizarea materialelor reversibile (pozitive).

După expunere și dezvoltarea alb - negru, filmul este reexpus la lumină roșie, pe partea sa inferioară. Aceasta duce la formarea imaginii latente doar în zona nedezvoltată din stratul inferior (sensibilizat la culoarea roșie). Prin dezvoltarea cromogenă cian, se formează colorant cian doar în stratul inferior.

Expunerea la lumina albastră pe partea superioară a filmului, urmată de dezvoltarea cromogenă galbenă conduce la formarea colorantului galben doar în zona nedezvoltată alb - negru din stratul superior al filmului.

roșu 650 nm

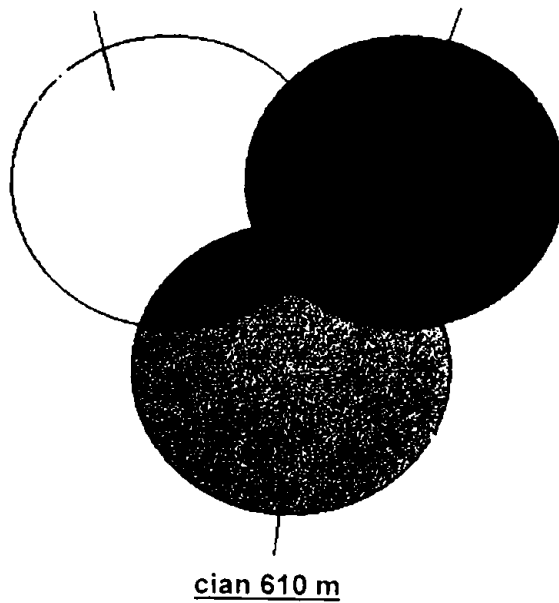
verde 530 nm



Sinteza aditivă a culorilor

galben 450 nm

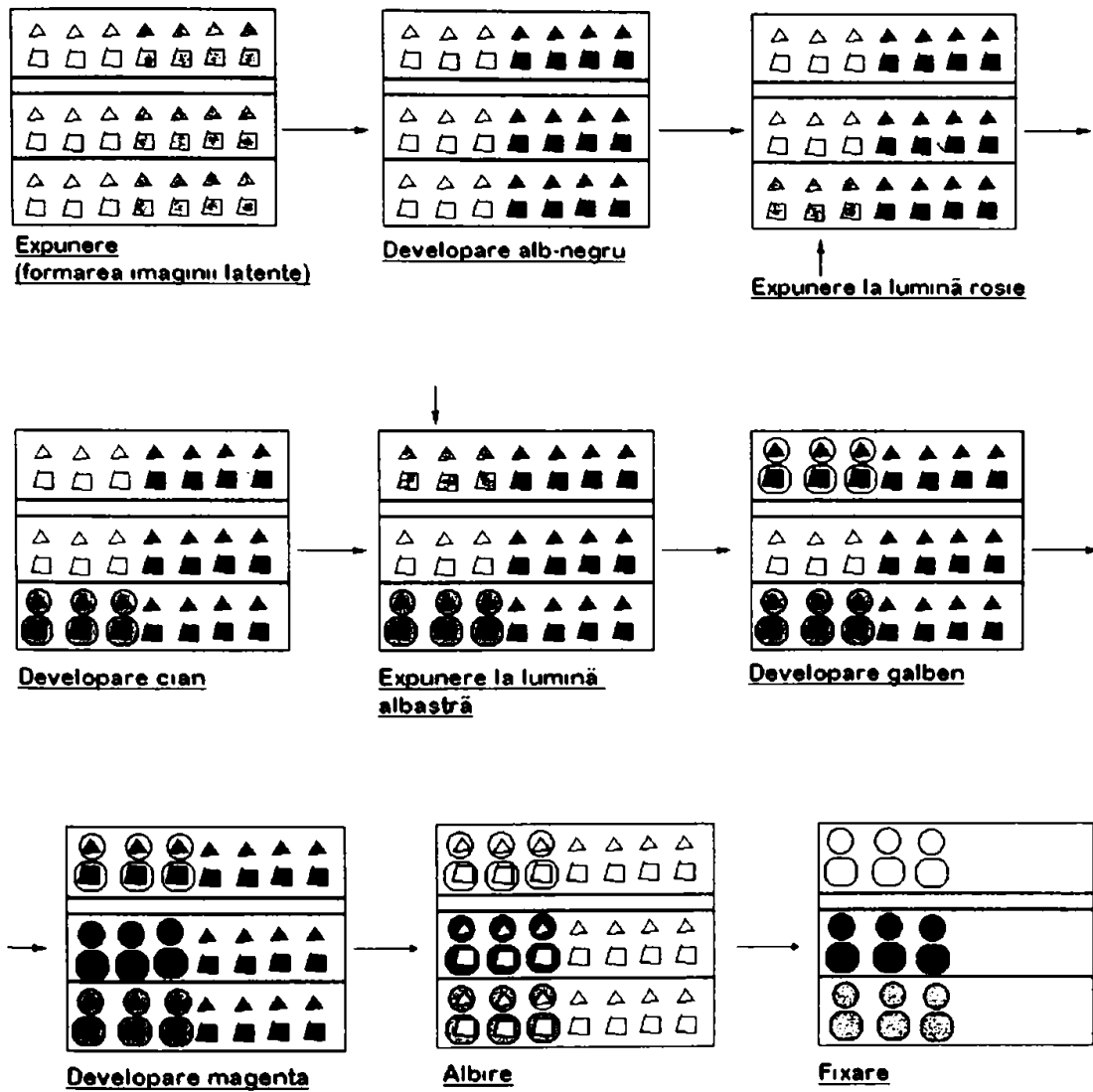
magenta 540 nm



Sinteza substractivă a culorilor

PLANȘA 1.

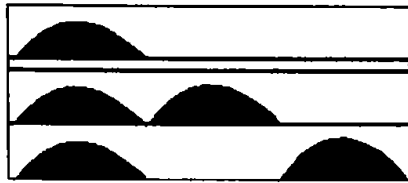
Procedee de compunere tricromatică a culorilor



PLANȘA 2.

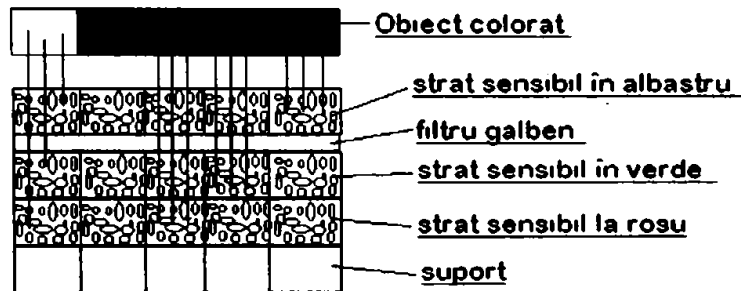
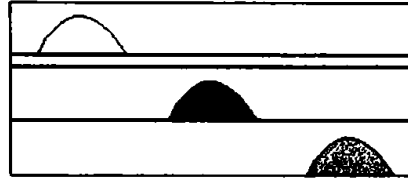
Materiale fotosensibile color realizate prin metoda cu dezvoltare selectivă

Sensibilizarea spectrală a straturilor de emulsie



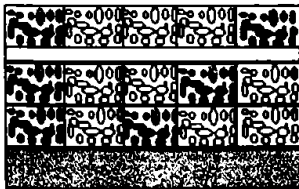
filtru galben

Absorbțiile ideale ale coloranților din straturile de emulsie

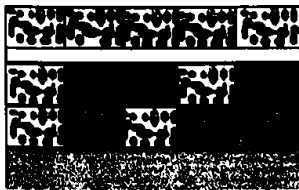


MATERIAL POZITIV COLOR

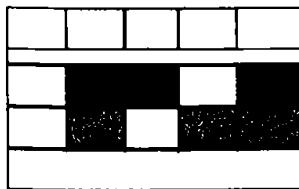
developare alb-negru



developare color

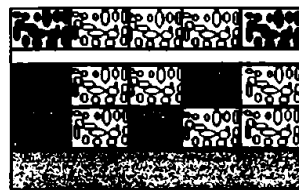


albire și fixare

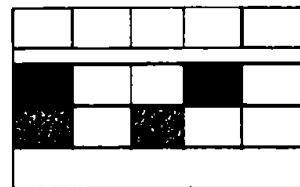


MATERIAL NEGATIV COLOR

developare color



albire și fixare



imagine color pozitivă negativă

PLANȘA 3.

Materiale fotosensibile color realizate prin metoda cu cuplanți încorporați

Ultima dezvoltare cromogenă, magenta, se realizează în condiții oxidative (în loc de expunere la lumină). În acest fel se obține imaginea pozitivă, color, însoțită de un fond negru de argint, care se îndepărtează prin albire și fixare.

Filmele bazate pe această metodă au fost lansate în 1935 de către firma Eastman Kodak Co. sub numele de Kodachrome.

Metoda cu cuplanți incorporați (Planșa 3) se folosește pentru fabricarea materialelor fotosensibile color pozitive (reversibile) și negative.

În cazul materialelor reversibile (pozitive) prelucrarea necesită etapele:

- dezvoltarea alb-negru, care transformă imaginea latentă din straturile expuse în imagine argentică. În zonele neexpușe halogenura de argint rămâne netransformată
- activarea halogenurii de argint din zonele neexpușe, prin iluminare difuză sau chimic
- dezvoltarea cromogenă, care transformă halogenura de argint, activată anterior, prin reacția cu revelatorul și formatorii de culoare, în argint metalic și coloranți.

Astfel în zona spațiilor albastre se va forma colorant în straturile sensibilizate la verde și roșu (deci coloranți magenta și cian, rezultanta fiind albastru), în zona spațiilor verzi se va forma colorant în straturile sensibilizate la albastru și roșu (deci coloranți galbeni și cian, rezultanta fiind verde), iar în zona spațiilor roșii se va forma colorant în straturile sensibilizate la albastru și verde (deci coloranți galben și magenta, rezultanta fiind roșu).

În zona spațiilor albe, unde la dezvoltare alb - negru toată halogenura de argint a fost transformată în argint metalic, la dezvoltarea color nu se va forma colorant în nici un strat, pe când în zona spațiilor negre se vor forma coloranți în toate trei straturile (deci coloranți galbeni, magenta și cian, rezultanta fiind negru).

Astfel, materialul pozitiv va conține imaginea colorată corespunzătoare obiectului colorat, împreună cu un strat uniform de argint.

- albirea și fixarea înlătură stratul de argint lăsând doar imaginea colorată.

În cazul materialelor fotosensibile color negative, dezvoltarea color se face direct, obținând imaginea negativă în culorile complementare ale originalului, obținerea imaginii pozitive efectuându-se pe hârtie fotosensibilă color, care este tot un material fotosensibil negativ.

Cele mai cunoscute materiale fotosensibile color realizate conform acestei metode au fost Agfacolor (Agfa) și Ektachrome (Eastman Kodak Co.)

1.2. FORMAREA IMAGINII COLORATE PRIN REACȚIA DE CUPLARE OXIDATIVĂ

Transformarea formatorilor de culoare (cuplanți) incolori, în coloranți, se realizează prin acțiunea revelatorului (agent de dezvoltare) în mediu alcalin, în prezența ionilor de argint, conform reacțiilor (Figura 1.):

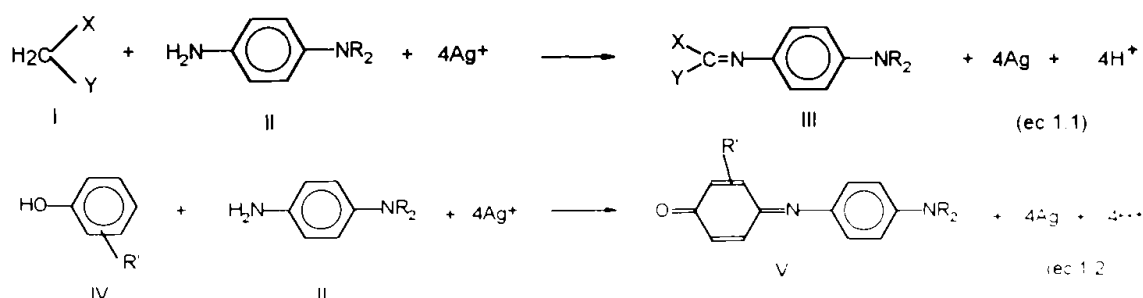
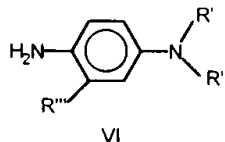


Figura 1. Formarea coloranților azometinici (III) și indofenolici (V)

Formatorii de culoare (I) conțin în moleculă o grupare metilen activată și aparțin claselor de compuși ceto-esterici, ceto-amidici, heterociclici, sau o grupare fenolică (naftoică) în cazul formatorilor de culoare IV; agenții de dezvoltare (revelatorii color)(II) sunt, în general, p-fenilendiamine-N,N-disubstituite.

1.2.1.AGENȚI DE DEVELOPARE COLOR

Cei mai utilizați revelatorii color fac parte din clasa p-fenilendiaminelor-N,N-disubstituite (VI):



Din marea varietate de compuși studiați pentru acțiunea lor revelatoare [1,4,5] cei mai utilizați în practica prelucrării materialelor fotosensibile color sunt [1,3]:

Denumire	CD1	CD2 Kodak	T32 Agfa	CD3 Kodak
R'	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
R''	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ SO ₂ NHC ₂ H ₅
R'''	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃

Substituenții grupei amino (R', R'') au în general, influență asupra proprietăților fiziologice și de solubilitate ale revelatorului (VI), având doar o mică influență asupra nuanței colorantului format [1,4,5].

Modificarea naturii și poziției substituentului R''' are influență asupra reactivității revelatorului (VI) cât și asupra nuanței colorantului format. Astfel substituenții donori de electroni măresc viteza reacției de dezvoltare și deplasează batocromul maxim de absorbție al colorantului; tot efect batocrom prezintă și substituenții R''' voluminoși [3,4].

Pe lângă compușii din clasa p-fenilendiaminelor-N,N-disubstituite, sunt utilizați ca agenți de dezvoltare compuși heterociclici din clasa 1-fenil-pirazolului [6,7].

1.2.2.MECANISMUL REACȚIEI DE DEVELOPARE CROMOGENĂ

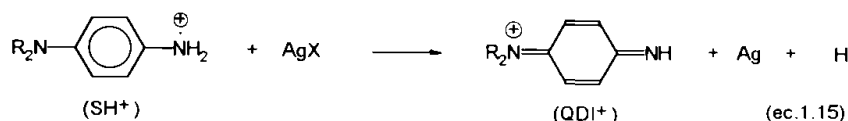
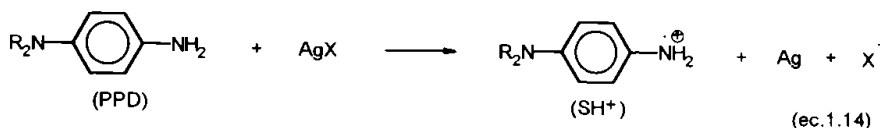
Bazele chimice ale dezvoltării cromogene au fost puse în 1912 de către Rudolf Fischer, iar realizarea practică a materialelor color a fost realizată prin anii 1930.

Studiile cinetice efectuate încă din anii 1950, au arătat [152,153] că etapa determinantă de viteză este reducerea ionilor de argint, iar natura produșilor de reacție formați de produsul de oxidare al revelatorului color (chinondiimina QDI⁺) este determinată de vitezele relative ale mai multor reacții competitive. De asemenea, structura imaginii colorate este determinată de aceste reacții competitive, cât și de difuzia chinondiiminei (QDI⁺) în straturile învecinate.

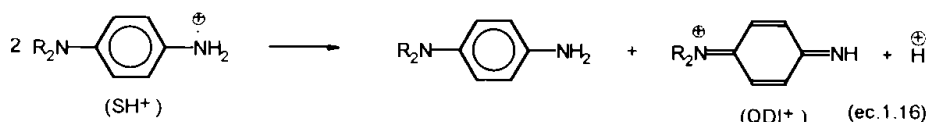
Astfel în timpul procesului de dezvoltare cromogenă, pe lângă reacțiile de oxidare ale p-fenilendiaminei cu halogenuri de argint, cuplarea chinondiiminei rezultate cu formatorul de culoare și transformarea leuco-derivatului format în colorant, mai au loc reacții ale chinondiiminei cu speciile nucleofile existente în mediul de dezvoltare.

Oxidarea p-fenilendiaminei

Oxidarea p-fenilendiaminei (PPD) cu halogenură de argint (AgX) la chinondiimină (QDI⁺) are loc cu formarea intermediară a semichinonei (SH⁺) prin două reacții heterogene (ec. 1.14 și 1.15).



Ca o primă reacție secundară posibilă, favorizată de mediile alcaline este disproporționarea semichinonei (SH⁺) (ec.1.16):

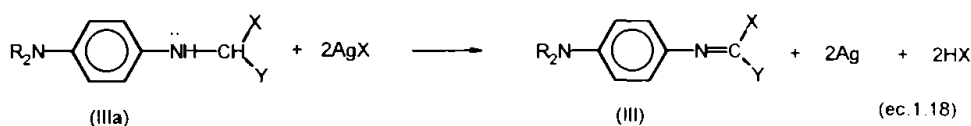
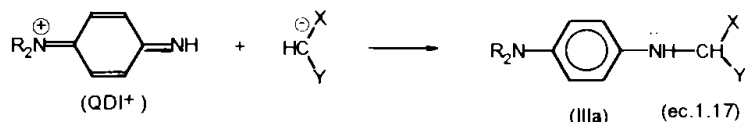


Chinondiimina formată astfel în absența halogenurii de argint, poate migra în oricare dintre straturile materialului fotosensibil și prin formarea de coloranți să deformeze culoarea reală

Reacțiile chinondiiminei

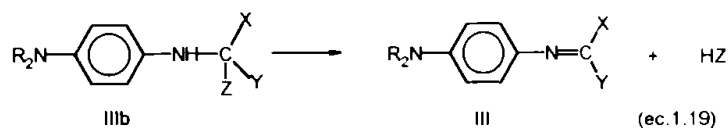
Chinondiimina (QDI⁺) este o specie electrofilă activă, capabilă să interacționeze cu toate speciile nucleofile existente în mediul de dezvoltare: anionul formatorilor de culoare, ionul hidroxil și ionul sulfid.

Reacția principală a chinondiiminei (QDI⁺) o constituie cea cu anionul formatorului de culoare, cu formarea intermediară a unui leuco-derivat (IIIa) (ec.1.17), care prin oxidare cu halogenura de argint (ec.1.18) conduce la colorant azometinic (III):



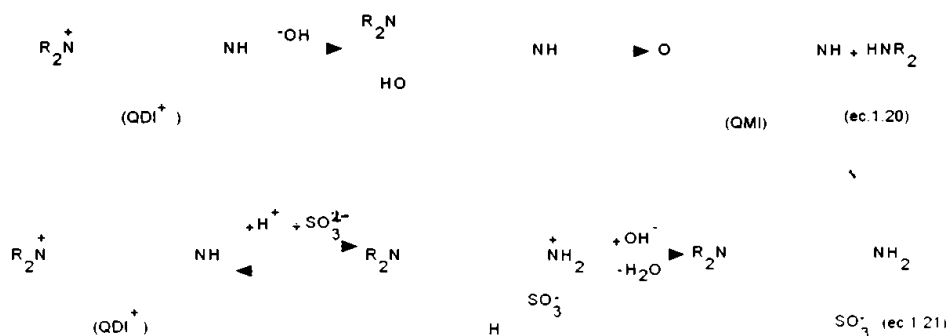
Prin însumarea reacțiilor din ec.1.14, 1.15, 1.17, 1.18 se obține ecuația globală a dezvoltării cromogene (ec. 1.1), din care rezultă că pentru formarea unei molecule de colorant sunt necesari 4 echivalenți de halogenură de argint.

În cazul în care în molecula cuplantului, poziția reactivă este ocupată de o grupare eliminabilă Z, leuco-derivatul format (IIIb) se transformă în colorant (III), nu prin oxidare cu halogenura de argint, ci prin eliminarea unei molecule HZ (ec. 1.19):



În acest caz pentru formarea colorantului sunt necesari doar doi echivalenți de halogenură de argint. Prin faptul că necesită doar jumătate din cantitatea de argint și prin faptul că grupările HZ eliminate la dezvoltare pot exercita efecte utile pentru materialul fotografic (stabilizatori, inhibitori de dezvoltare, absorbanți UV), cuplanții cu 2-echivalenți (VII) sunt deosebit de utilizați.

Dintre reacțiile secundare, care consumă chinondiimina (QDI^+) cele mai importante sunt cele cu ionul hidroxil (ec. 1.20) și cu ionul sulfat (ec. 1.21), cu formare de chinonmonoimină (QMI), respectiv de p-fenilendiamină sulfonată la nucleul benzenic:



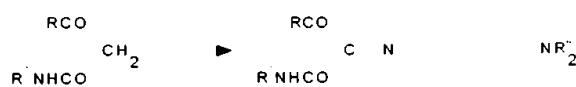
Aceste reacții secundare sunt favorizate de mediile alcaline prea concentrate, conducând la scăderea randamentului de formare a colorantului (cu deformarea culorii rezultate pe materialul fotosensibil), influențând în același timp și structura imaginii.

1.2.3. FORMATORI DE CULOARE (CUPLANȚI)

Formatorii de culoare (cuplanți de culoare, cuplanți) aparțin clasei compușilor cu grupe metilen activ sau metin activ (fenol). În general, cuplanții care conțin metilen activ în catene deschise formează coloranți galbeni- portocalii, cei care conțin metilen activ într-un heterociclu, coloranți magenta, iar cei care conțin o grupare metin (poziția para în fenoli sau naftoli), coloranți albaștrii până la cian [3].

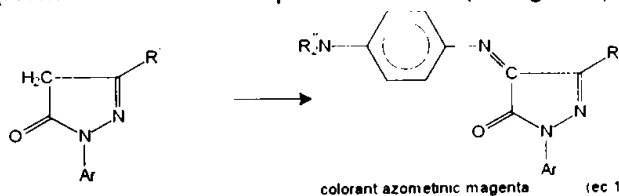
După culoarea formată în urma reacției de dezvoltare cromogenă, cuplanții se clasifică în :

- cuplanți galbeni (formatori de culoare pentru coloranți galbeni):



colorant azometnic galben (ec 1.3)

- cuplanți magenta (formatori de culoare pentru coloranți magenta):



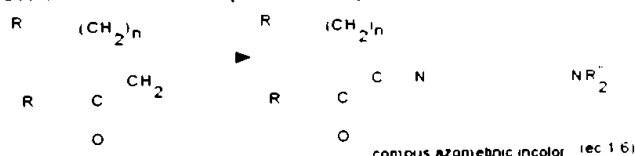
colorant azometnic magenta (ec 1)

- cuplanți cian (formatori de culoare pentru coloranți cian)



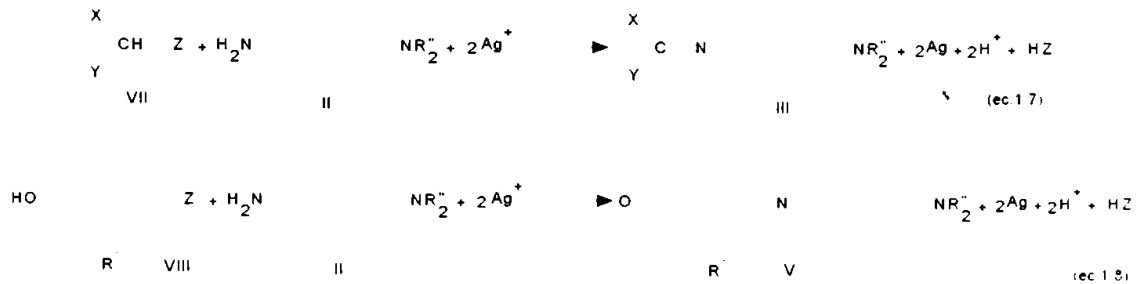
colorant indolenic cian (ec 1.5)

- cuplanți incolori (formează "coloranți" incolori):



Cuplanții prezentați anterior (ec.1.3, 1.4, 1.5, 1.6) prin reacția cu revelatorul consumă 4 (patru) echivalenți de ioni de argint (ec. 1.1, 1.2), fiind numiți cuplanți cu 4 echivalenți.

În cazul în care gruparea metilen activată, sau poziția para a nucleelor fenolice, este substituită cu o grupare eliminabilă, ecuațiile 1.1 și 1.2 devin:



În aceste cazuri (ec. 1.7, 1.8), cuplanții (VII, VIII) consumă în reacția cu revelatorul (II) doar 2 (doi) echivalenți de argint, fiind numiți cuplanți cu doi echivalenți. Acești cuplanți cu doi echivalenți sunt mult utilizați, deoarece pe lângă reducerea necesarului de argint la jumătate, eliberează la dezvoltare molecula HZ, care prezintă efecte utile pentru calitatea materialului fotografic (stabilizare, reducerea voalului, etc.).

Cuplanții folosiți în cele două metode de realizare a materialelor fotosensibile color, prezentate în cap. 1.1, diferă prin mărimea și substituenții moleculei.

În metoda cu dezvoltare selectivă, moleculele cuplanților sunt mai mici și posedă grupări solubilizante în revelatorul color (alcalin) și în soluțiile de spălare.

În metoda cu cuplanți încorporați există diferențe între cuplanții folosiți de firmele producătoare:

- în varianta Eastman Kodak [2], cuplanții posedă o grupare hidrofobă voluminoasă (balast), legată de molecula cuplantului prin intermediul unei grupări amido sau carboxi (plasată într-o poziție care nu influențează reactivitatea cuplantului sau culoarea colorantului format) și care conferă solubilitate în solvenții greu volatili, (prin intermediul cărora se introduc în emulsia fotosensibilă) împiedicând totodată migrarea moleculei cuplantului, respectiv a colorantului în alte straturi ale filmului. Cuplanții se dizolvă într-un solvent greu volatil prin intermediul unui solvent ușor volatil, după care, în prezența agenților activi de suprafață, se realizează o dispersie fină (particule < 1μ) a particulelor de solvent greu volatil în emulsia de gelatină, urmată de îndepărtarea solventului volatil.
- în varianta Agfa [2] cuplanții posedă pe lângă gruparea hidrofobă voluminoasă, care împiedică migrarea în straturile învecinate și grupări hidrofile care asigură dizolvarea în soluții apoase prin intermediul cărora, cuplanții se introduc în emulsia gelatinoasă a straturilor de film.

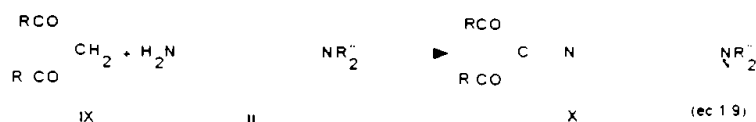
O variantă diferită constă în legarea moleculei cuplantului direct de gelatină sau de un monomer (sub formă de ester sau amidă a acizilor acrilici sau metacrilici, urmată de copolimerizare și dispersare în emulsia de gelatină) [2].

Principalele cerințe pentru cuplanții folosiți în metoda cu cuplanți încorporați sunt:

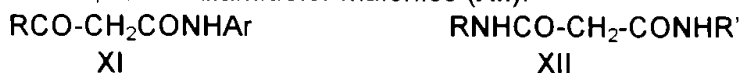
- să fie incolori
- să fie stabili la lumină, umiditate, căldură
- să nu producă reacții chimice în stratul de gelatină, altele decât cele din cursul reacției de dezvoltare cromogenă.
- să formeze cu viteză și randament mare colorant în timpul procesului de prelucrare
- să nu migreze din și în stratul de emulsie în care a fost încorporat

1.2.3.1. Formatori de culoare (cuplanți) galbeni

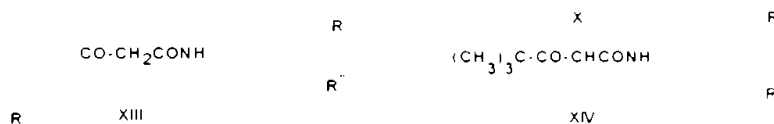
Formatorii de culoare galbeni (IX) sunt compusi cu o grupare metilen activată, care conduc la coloranți azometinici (X) cu maxime de absorbție cuprinse între 420 și 460nm, în funcție de substituenții R, R', R'':



Cei mai utilizați cuplanți galbeni aparțin clasei compușilor β-cetocarboxamidici (XI) și mai rar, clasei diamidelor malonice (XII):



Dintre aceștia, la fabricarea materialelor fotosensibile color sunt mult folosite benzoilacetanilidele (XIII) și pivaloilacetanilidele (XIV):



În formula XIII substituenții pot fi :

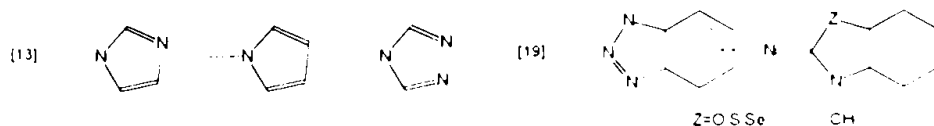
- [1] R= 4-H₃CO-, R'= 4-COOH, R''= 2-N(CH₃)C₁₈H₃₇
R= 4-C₁₇H₃₅CONH, R'= 5-COOH, R''= 3-COOH
- [8] R= H, Cl, SO₃Na, OC₁₆H₃₃, R', R''= SO₃Na, SO₃K, H
- [9] R= H, NO₂, R'= 2-OCH₃,
R''= 2-OC₁₈H₃₇, R''= -5[-NHCOCH₂-2,4(i-C₅H₁₁)₂C₆H₃]
- [10] R= 4-OC₁₈H₃₇, 4-NHCOC₁₇H₃₅, R'= 2-OCH₃, R''= 5-COOH
- [11] R= 4-OC₁₆H₃₃, R'= H, 3-COOH, 4-CH₃, R''= 5-COOH, 5-SO₃H
- [12] R= 2-OC₁₆H₃₃, R'= 2-OCH₃, R''= 5-SO₂C₆H₅

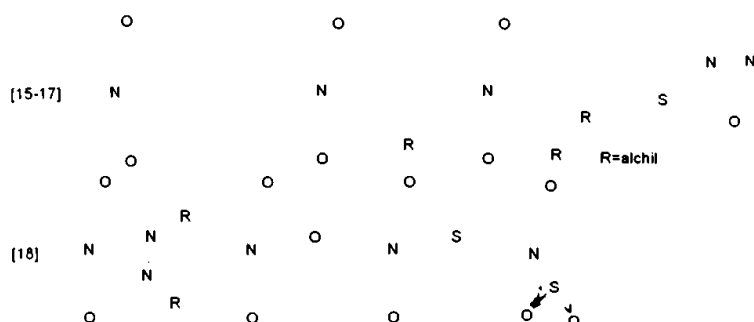
Pe lângă proprietățile de solubilitate și antidifuzie ale formatorilor de culoare, substituenții R, R', R'' influențează λ_{max}, coeficientul molar de extincție și panta curbelor de absorbție ale coloranților azometinici, astfel: substituenții donori de electroni determină o deplasare hipsocromă a maximumului de absorbție, iar cei atrăgători de electroni, o deplasare batocromă, efectul cel mai puternic avându-l atunci când sunt situați în pozițiile orto în cele două nuclee benzenice [1,3].

În formula XIV substituenții pot fi:

- R= H [13-17], 2-Cl [14-19], 2-COOH [18], 2-OR(alchil) [18]
R'= 2-nC₁₄H₂₉ [13], 5-NHCO(CH₂)₃O-Balast [14], 5-NHCO-Balast [15-17], 5-NH-Balast [18,19], 5-COO-Balast [18]

X=



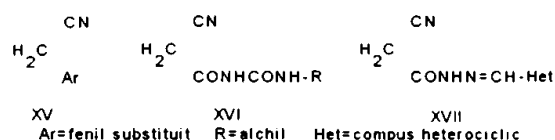


Dintre compușii XIII și XIV sunt preferate pivaloilacetanilidele (XIV) care, deși au reactivitate mai mică, conduc la de coloranți mai stabili [3].

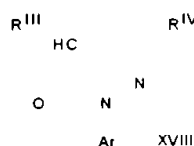
1.2.3.2. Formatori de culoare (cuplanți) magenta

Formatorii de culoare magenta sunt compuși care conțin o grupare metilen activată inclusă în compuși aciclici sau în compuși heterociclici.

Din clasa cuplanților magenta aciclici (abandonată în prezent) fac parte: arilacetoneitrilii (XV) [1,20], cianoacetilureele (XVI) [1] și cianoacetilhidrazonele (XVII) [1].

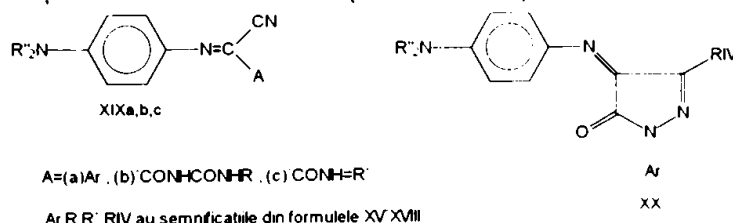


Din clasa cuplanților magenta heterociclici fac parte compușii pirazolonici di-și tri-substituiți (XVIII) precum și compușii heterociclici policondenșați, care vor fi prezentați într-un capitol separat.



Ar=fenil substituit, heterociclu. $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$, grupare eliminabilă. $\text{R}^{\text{IV}}=\text{alchil}$ aril heterociclu amidoaril anilino

Ambele clase de cuplanți magenta formează în urma reacției de dezvoltare cromogenă (ec. 1.1.4), coloranți azometinici de forma (XIXa,b,c, XX):



Acești coloranți prezintă însă, pe lângă maximul de absorbție de la 540 nm și o absorbție parazită la 440-450 nm. De asemenea panta maximului de absorbție este prea lentă în zona lungimilor de undă mari (Figura 2).

Cu toate aceste inconveniente, cuplanții pirazolonici (XVIII) sunt încă utilizați, datorită stabilității și reactivității lor, dar mai ales datorită stabilității coloranților azometinici (XX) formați.

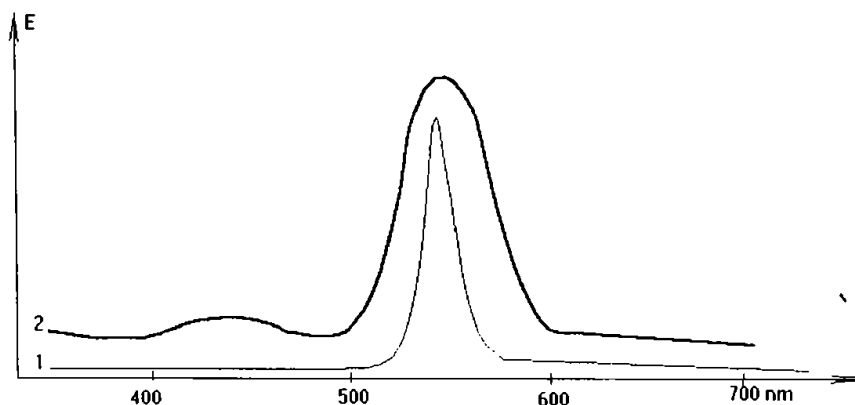
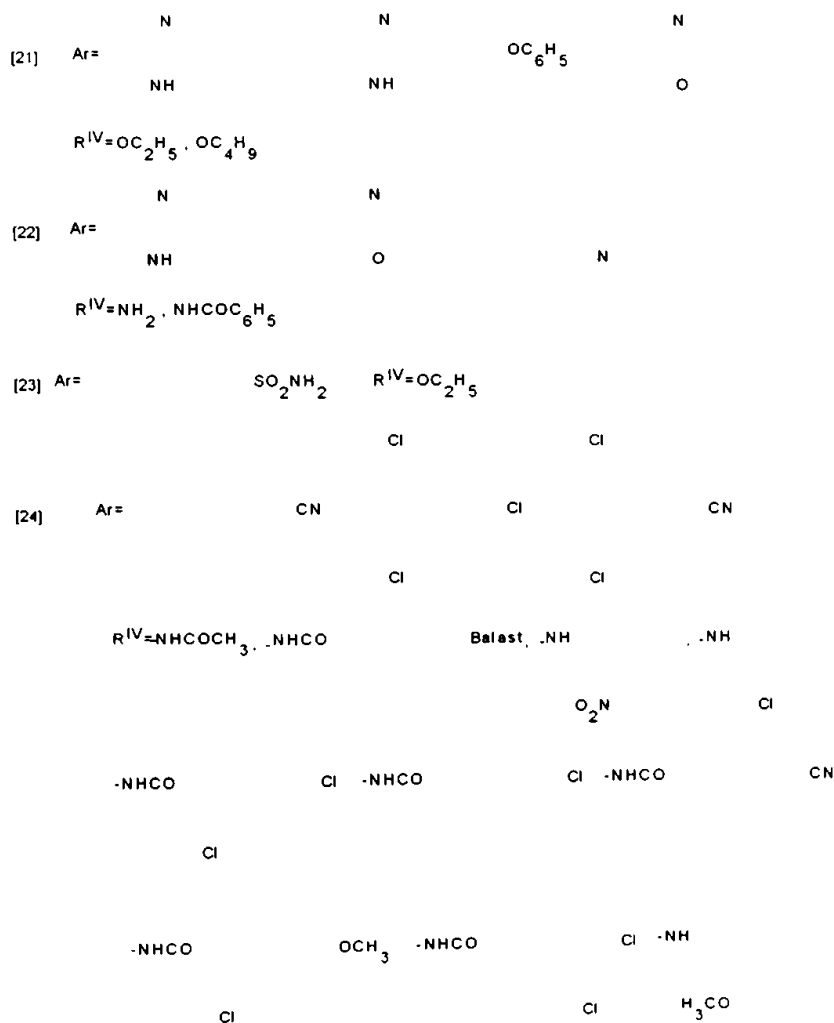
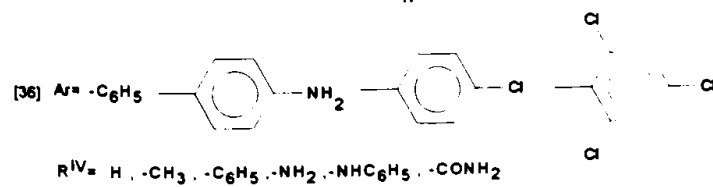
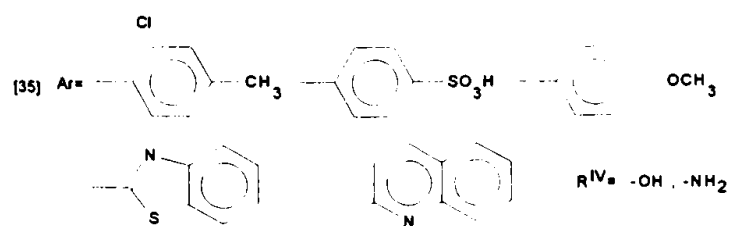
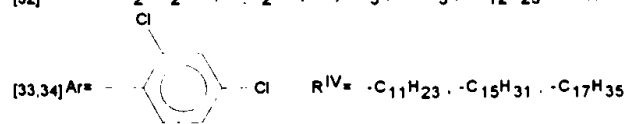
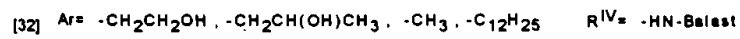
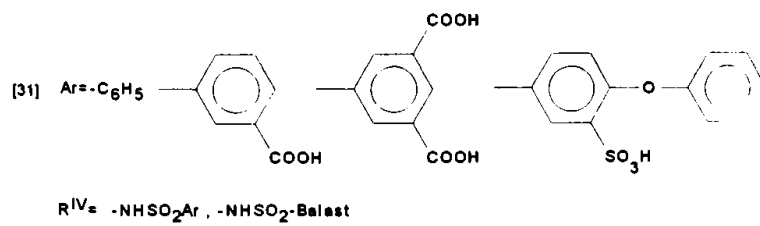
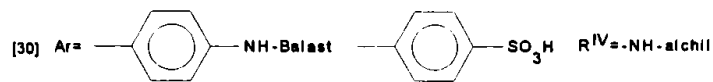
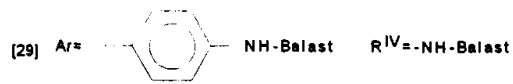
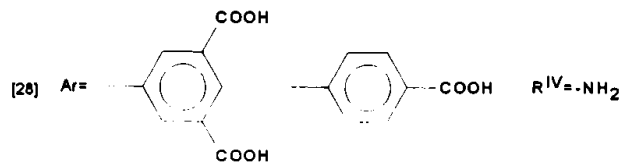
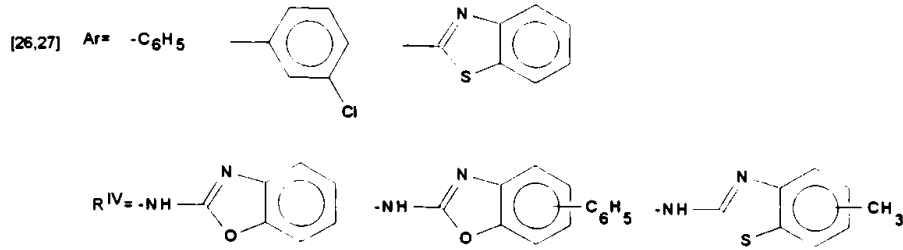
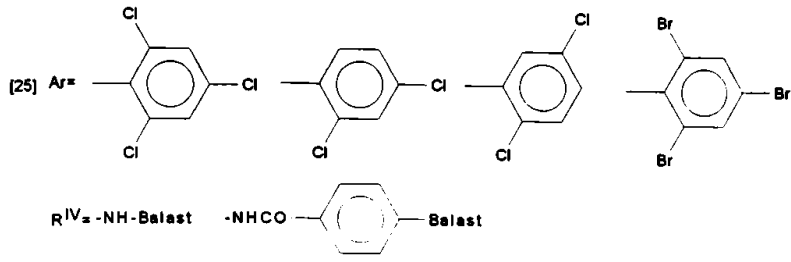


Figura 2. Curbele de absorbție în domeniul vizibil pentru coloranții magenta:
1-cazul ideal, 2-coloranți azometinici pirazolonici

În scopul eliminării (diminuării) absorbției parazite de la 440-450 nm a coloranților azometinici XX și obținerii de cuplanți magenta pirazolonici cu caracteristici superioare, au fost sintetizați extrem de numeroși compuși de forma XVIII, în care substituenții Ar, R^{IV} sunt (R^{III}=H):





În urma unui studiu asupra relației dintre structură și culoarea colorantului azometinic format (XX) [36] s-a stabilit că substituenții R^{IV} cu efect atrăgător de electroni au efect batocrom asupra maximului principal, iar substituenții R^{IV} cu efect donor de electroni, au efect hipsocrom; de asemenea, substituenții R^{IV} au influență asupra intensității absorbției parazite de la 440-450nm și mai puțin asupra poziției acesteia.

Substituenții prezenți pe nucleele aromatice Ar, influențează de asemenea poziția maximului principal: substituenții donori de electroni au efect hipsocrom, iar substituenții atrăgători de electroni au efect batocrom.

Studiul prin metodele semi-empirice ale mecanicii cuantice (metoda Huckel π și PPP) asupra influenței substituenților R^{III} , R^{IV} și a celor prezenți pe nucleele Ar, asupra absorbțiilor în domeniul vizibil ale coloranților azometinici pirazolonici (XX) [4,37], a stabilit următoarele:

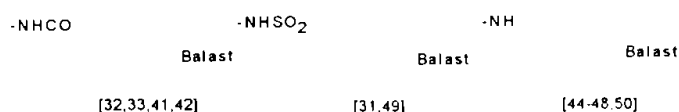
- introducerea substituenților în partea de cuplant a colorantului azometinic influențează poziția și intensitatea celor două maxime de absorbție, modificările cele mai importante fiind ale maximului principal
- în cazul unor anumiți substituenți intensitatea absorbției parazite se reduce, fără însă a putea fi eliminată sau "contopită" cu absorbția principală
- prin modificarea substituenților R^{III} sau a moleculei revelatorului este posibil să se elimine absorbția parazită, în acest caz însă reactivitatea scade.

Studiul influenței substituenților R^{IV} asupra reactivității cuplanților magenta XVIII în reacția de dezvoltare cromogenă [38] a arătat că substituenții $R^{IV} = -NH_2$ și $-NHAr$ duc la cuplanți mai puțin reactivi, decât cei cu $R^{IV} = -CH_3$ sau $-NHCOAr$.

Studiile asupra pirazolonelor XVIII în care :

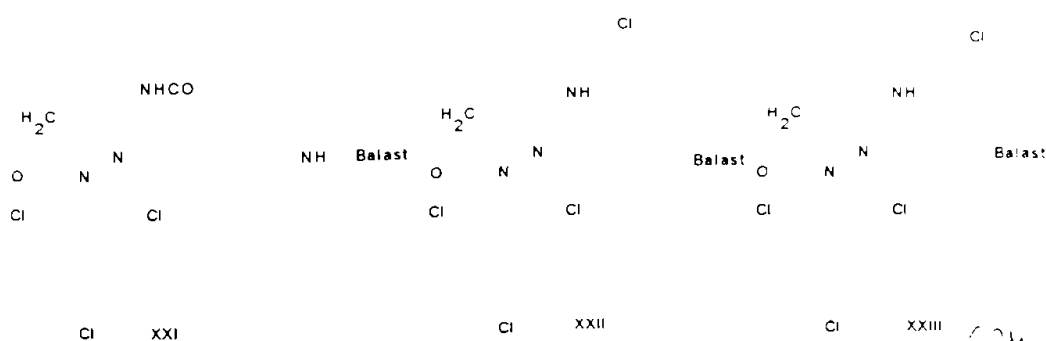
Ar = 2,4,6- $C_6H_2Cl_3$ ($R^{III} = H$),

$R^{IV} = -NHCOR$ [24,25,39], $-NHCOAr'$ [40], $-NHCO-Het$ [43]

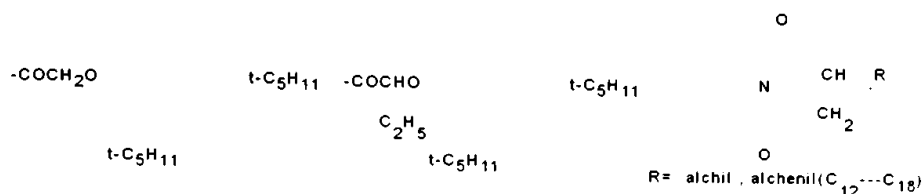


au dus la stabilirea unor structuri optime din punct de vedere al redării culorii, reactivității, stabilității cuplantului și stabilității colorantului azometinic

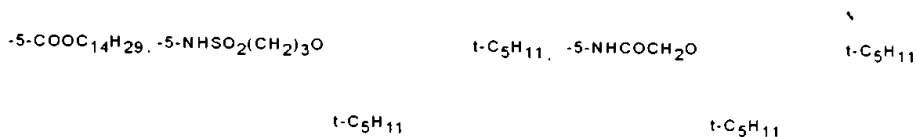
Astfel în jurul anilor 1970, marile firme producătoare de materiale fotosensibile, au ajuns la structuri asemănătoare pentru cuplanții pirazolonici magenta, micile diferențe fiind determinate de modul de introducere în emulsia fotografică al cuplanților. Structurile consacrate pentru cuplanții pirazolonici magenta (XVIII) sunt (XXI-XXIII):



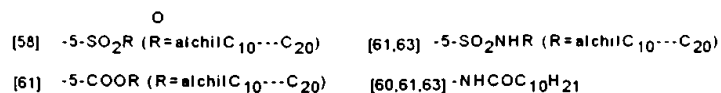
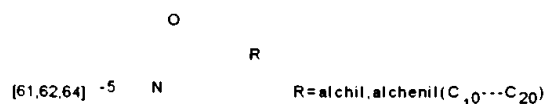
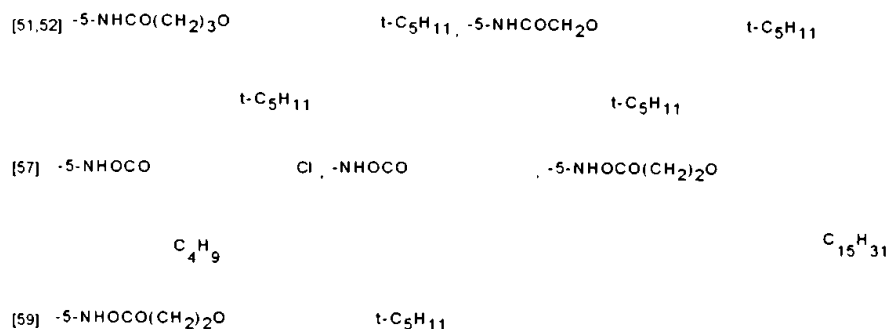
Semnificația simbolurilor balast (grupare antidifuzie) este următoarea:
 - pentru XXI [51-54]:



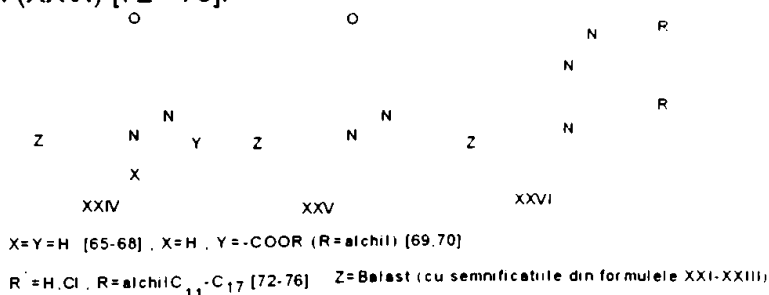
- pentru XXII [55,56]:



- pentru XXIII:

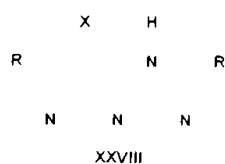
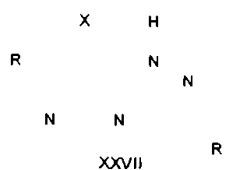


In afară de compușii XXI - XXIII, sunt revendicați ca și cuplanți magenta, care duc la coloranți azometinici magenta cu absorbție secundară foarte redusă, derivații de 3-indazolinonă (XXIV) [65 - 70,161], 3-indazonă (XXV) [71] și de pirazolo-[2,3-a]-benzimidazol (XXVI) [72 - 76]:

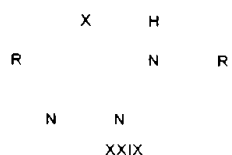


In ultimul timp literatura de brevete revendică un număr impresionant de cuplanți magenta din categoria compușilor heterociclici policondenați, despre care se susține, că formează coloranți magenta cu o singură absorbție în domeniul 530-550nm. Printre aceștia se numără derivații de:

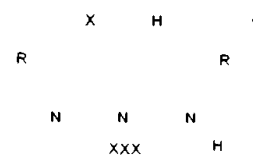
- 1H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli [77-81,84] - 1H-pirazolo-[3,2-c]-as-triazoli [82-84]



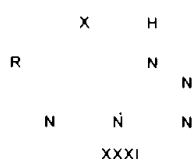
- 1H-imidazolo-[1,2-b]-pirazoli [84]



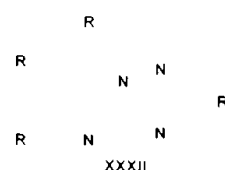
- 1H-pirazolo-[2,3-b]-pirazoli [84]



- 1H-pirazolo-[1,5-d]-tetrazoli [84]



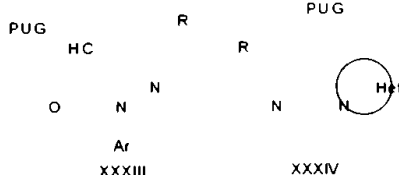
- 1H-triazolo-[1,2-a]-pirimidine [85]



În formulele de mai sus (XXVII-XXXII), semnificațiile simbolurilor sunt:

X= H, grupare eliminabilă la dezvoltare, R= alchil inferior, R'= grupare antidifuzie (balast)

O categorie aparte de cuplanți magenta, o constituie cuplanții cu 2-echivalenți (XXXIII, XXXIV) care posedă, grefată pe gruparea metilen reactivă, o grupare eliminabilă la dezvoltare, având proprietăți utile materialului fotografic (PUG):

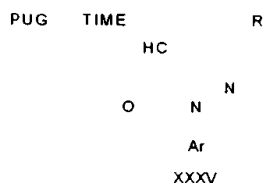


Simbolul PUG (photographic useful groups) din formulele XXXIII, XXXIV reprezintă grupări care în urma reacției de dezvoltare cromogenă (ec.1.4 și 1.7) sunt eliberate sub forma PUG-H (respectiv Z-H în ec.1.7) având proprietăți de stabilizatori ai imaginii fotografice [86-88], inhibitori de dezvoltare (care îmbunătățesc claritatea imaginii fotografice) [89-95] sau grupări inerte [96-101].

Din punct de vedere chimic, grupările PUG-H sunt:

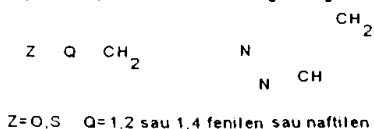
- tiofenoli polisubstituiți [89,91-93,95]
- mercaptani heterociclici [90,102,103,104]
- alchil (aril) carbamați [96]
- ditiocarbamați de alchil (aril) [94]
- amide [100]
- alchil (aril) sulfonamide [101]
- acizi sulfinici [99]
- heterociclii cu azot: imidazoli [86-88], triazoli [87,88], benzimidazoli [98,105], benztriazoli [103-105]
- heterocicli cu azot și oxigen (sulf) [102,106]

Pentru realizarea materialelor fotosensibile de format redus este necesară o putere de rezoluție mult sporită. Una dintre metodele revendicate o constituie utilizarea cuplanților -TIME-PUG în care, între molecula cuplantului și gruparea PUG, se intercalează o grupare fără acțiune asupra materialului fotografic [107-110]:

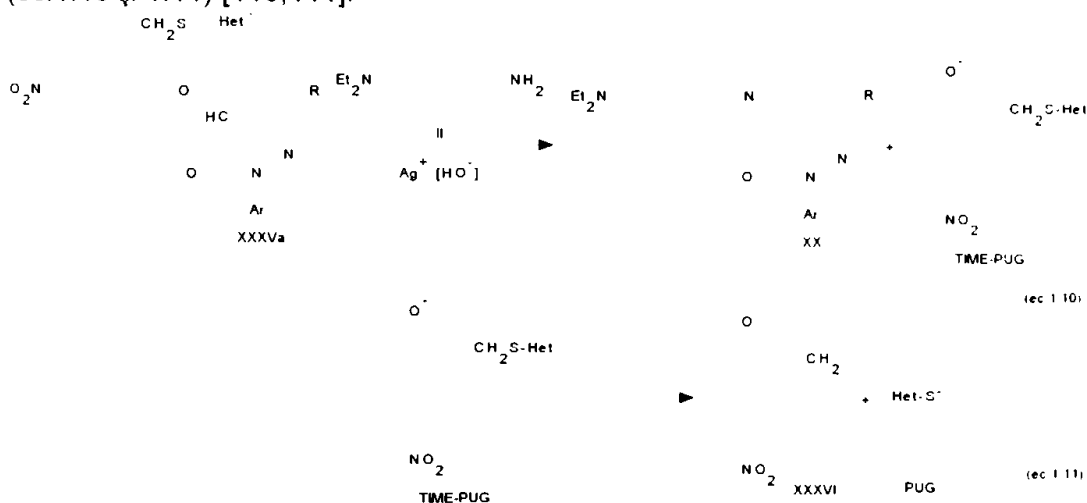


În urma reacției de dezvoltare cromogenă a compusului cuplant -TIME-PUG (XXXV) (conform ec.1.4 și 1.7) se formează, pe lângă colorantul azometinic magenta (de forma XX) și o grupare TIME-PUG, care prin acțiunea mediului alcalin al revelatorului, se scindează după un timp ($\Delta \tau$ determinat de pH-ul revelatorului și de temperatura de dezvoltare) formând o grupare inactivă și gruparea PUG-H (în general compuși cu acțiune de inhibare a dezvoltării).

Compușii TIME sunt în principal de forma [110]:

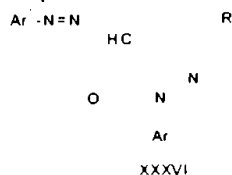


Modul de acțiune al acestor compuși (XXXV) este exemplificat prin reacțiile (ec.1.10 și 1.11) [110,111]:



În urma reacției compusului XXXVa (XXXV PUG= Het-S-; TIME=) cu revelatorul cromogen II, se formează colorantul azometinic magenta (XX) și intermediarul instabil TIME-PUG, care, sub acțiunea pH-ului alcalin al revelatorului, se descompune în compusul inert XXXVI (orto-chinon-metida) și compusul PUG (în acest caz un mercaptan heterociclic sub forma anionului Het-S-) ,cu acțiune de inhibare a dezvoltării.

Deosebit de mult utilizați pentru corectarea absorbției secundare a coloranților azometinici pirazonici (XX) sunt cuplanții magenta colorați (XXXVI), care sunt de fapt tot cuplanți magenta cu doi echivalenți de forma XXXVIII (în care PUG= Ar'-N=N-):



Acești pigmenți azoici (XXXVI) sunt utilizați în "tehnica de mascare" a absorbției secundare a coloranților azometinici pirazolonici (prin suprapunerea peste imaginea în culori originale, a complementării absorbției nedorite), fiind numiți și "cuplanți mască" [1] (pag.568).

Prin utilizarea cuplanților mască (a căror culoare este identică cu cea a absorbției nedorite a colorantului azometinic) culoarea absorbției nedorite se transformă într-o culoare generală, uniform repartizată pe toată suprafața imaginii, care se elimină la copiere, folosind un filtru de culoare complementară [2] (pag 378). Schematic, principiul se explică în figura 3.

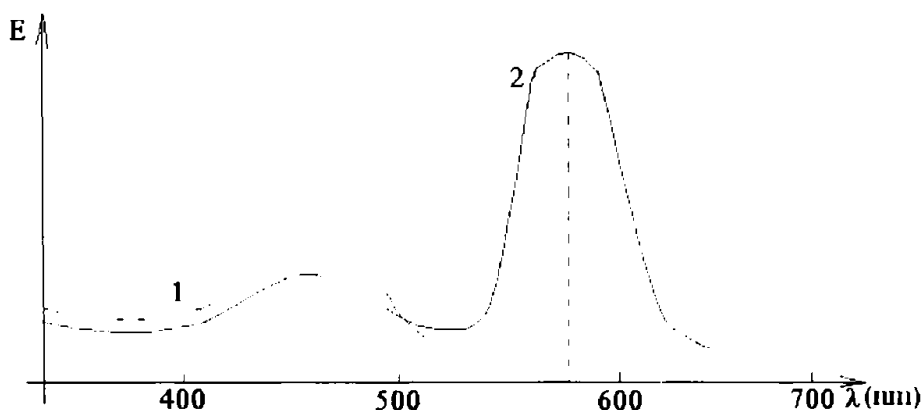
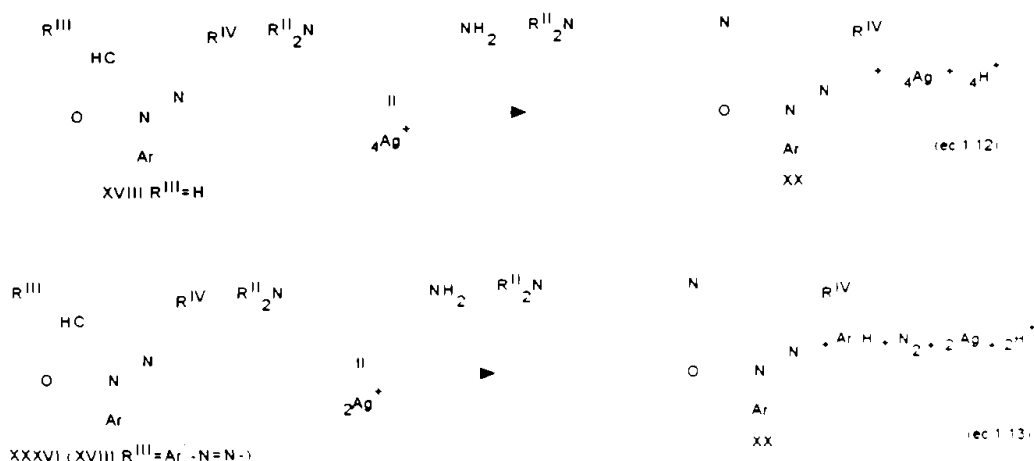


Figura 3. Corecția automată a culorilor prin procedeul de mascare.
1. curba de absorbția a "cuplantului mască" (XXXVI)
2. curba de absorbție a colorantului azometinic pirazolonici (magenta) (XX)

Practic, folosind un amestec de cuplant pirazolonici cu cuplant pirazolonici colorat (cuplant mască) XXXVI, în urma dezvoltării, în zonele expuse, cuplantul pirazolonici colorat se transformă în colorant azometinic pirazolonici (XX), iar în zonele neexpuse rămâne culoarea cuplantului pirazolonici colorat XXXVI (identică cu cea a absorbției secundare a colorantului azometinic pirazolonici). În acest fel imaginea negativă va fi uniform colorată pe toată suprafața cu o culoare de "mascare", care la copiere se elimină folosind un filtru cu culoare complementară (albastru).

Reacțiile chimice care stau la baza tehnicii de mascare sunt descrise în ecuațiile 1.12 și 1.13:



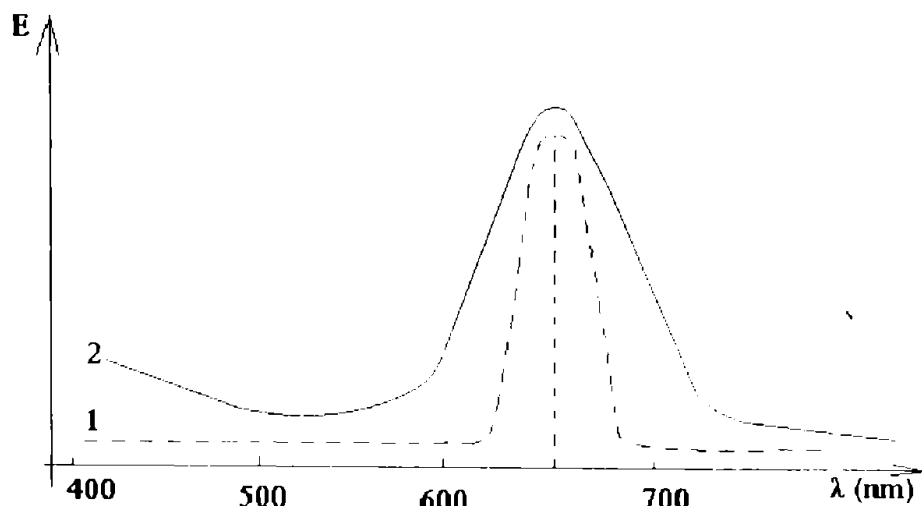
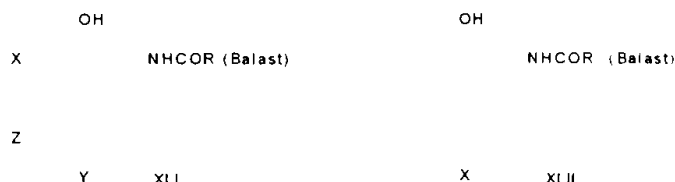


Figura 4. Curbele de absorbție în domeniul vizibil pentru coloranții cian
1: cazul ideal; 2: cazul coloranților indofenolici (XXXIX) și indonaftoici (XL)

Cuplanții cian utilizați la fabricarea materialelor fotosensibile au fost mereu perfecționați, pornind de la derivații simpli [1]: α -naftol, 2,4-dicloro-1-naftol, 1-hidroxi-2-naftol-o-cloroanilida, 3,5-dibromo-o-crezolul, 4-cloro-fenilfenolul etc.

Compușii fenolici și naftoici utilizați în prezent, ca formatori de culoare cian sunt de forma:

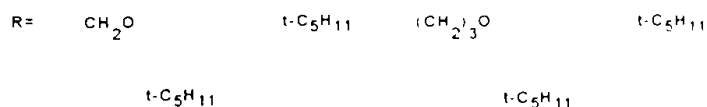


Dintre cuplanții cian fenolici (XLI) se utilizează compușii în care:

- [3] X= Cl, Y= H
- [122] X= H, Y= Cl Z= CH₃
- [123] X= -NHCOR-Balast, -CH₃, -alchil Y= Z= H
- [123] X= Y= Cl Z= CH₃
- [105,124] X= Z= H Y= benzotriazoli substituiți
- [124] X= Cl, alchil Z= CH₃ Y= H, PUG

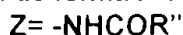
Semnificațiile pentru grupările Balast și PUG sunt similare cu cele prezentate pentru cuplanții magenta.

Dintre cuplanții cian (XLI) s-au impus compușii în care [123]:



Cu toate că prezintă o deplasare hipsocromă a maximumului de absorbție față de colorantul ideal acești compuși s-au impus datorită stabilității bune la păstrare.

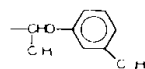
Remediarea acestei deplasări hipsocrome se realizează prin folosirea compușilor fenolici de forma XLI, în care:



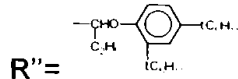
- [125] X= Y= H, halogen R= alchil superior R''= alchil, aril

[126] X= H, halogen Y=PUG

R= -NH heterociclu R''=



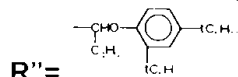
[127] X= H Y= Cl R= -NR¹R² R¹,R²= alchil, aril, H



[128] X= Y= H R= -NH-C₆H₄-4-SO₂R¹ (alchil, aril) R''= alchil, aril

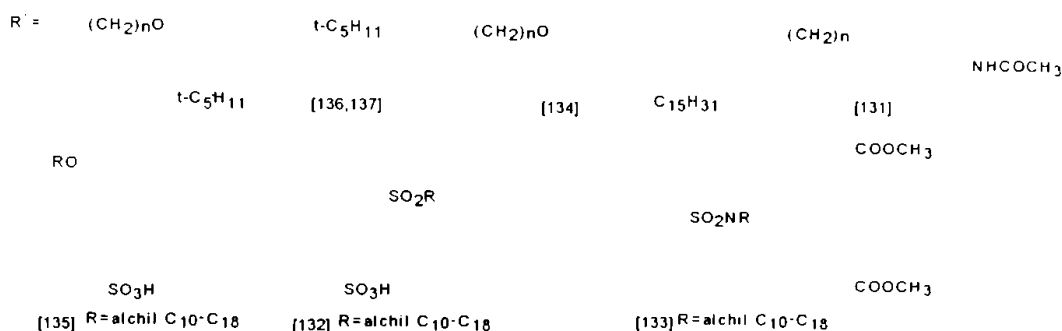
[129] X= H Y= Cl R= C₆H₅- R''= CH(C₂H₅)N(C₂H₅)SO₂C₁₆H₃₃

[130] X= H Y= 4-R¹-C₆H₄-O- (alchil, alcoxi) R= 4-Cl-C₆H₄-NH-



Dintre cuplanții cian naftoici de forma XLII se utilizează compuși în care:

X'= H, Cl



O utilizare mai redusă decât cuplanții magenta colorați o au cuplanții cian colorați (XLII în care X'= Ar'-N=N-, simbolul Ar' având semnificații similare cu cele prezentate la cuplanții magenta colorați) care prezintă o absorbție unitară în domeniul vizibil la aproximativ 550nm [138].

1.2.3.4.Cuplanți incolori

Cu toate perfecționările aduse formatorilor de culoare galbeni, magenta sau cian, aceștia continuă să prezinte deficiențe. Cea mai importantă deficiență a cuplanților este reactivitatea insuficientă, care determină consumarea incompletă a revelatorului fotografic în stratul respectiv de emulsie și migrarea acestuia în straturile învecinate, ceea ce conduce la deteriorarea culorilor.

Altă deficiență a cuplanților, mai ales când se utilizează un amestec de cuplanți cu 4-echivalenți, cu 2-echivalenți și cu cuplant colorat, este reactivitatea inegală a acestora (ce se poate remedia parțial folosind substraturi de cuplant diferit).

Alte deficiențe importante ale cuplanților (mai ales ale celor cu 2-echivalenți) sunt:

- stabilitatea redusă la păstrare
- producerea desensibilizării emulsiei fotografice
- contaminarea revelatorului cu grupări PUG-H

Diminuarea sau eliminarea [139] acestor deficiențe se realizează prin folosirea:

- cuplanților competitivi, solubili în revelator (aceștia se folosesc împreună cu cuplanți insolubili care formează aceeași culoare; pe lângă faptul că reacționează cu excesul de revelator, reduc și granulația materialului fotosensibil. Dezavantajul îl constituie impurificarea revelatorului).

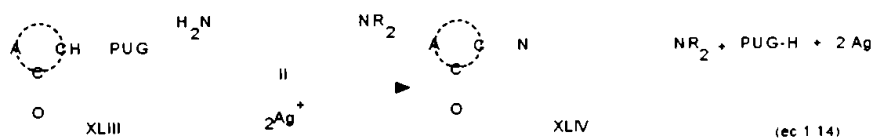
- derivaților insolubili de hidrochinonă [140] (aceștia se introduc în straturile intermediare ale filmului, formând compuși incolori)
- cuplanților cu poziția de cuplare ocupată cu o grupare care nu se elimină la dezvoltare [141] (aceștia reacționează cu revelatorul formând compuși incolori)
- cuplanților incolori (aceștia reacționează cu revelatorul formând "coloranți" incolori, eliminând în același timp un inhibitor de dezvoltare sau altă grupare utilă).

Dintre aceste metode, folosirea cuplanților incolori s-a impus datorită avantajelor pe care le prezintă:

- pot fi introduși în oricare strat de emulsie
- blochează migrarea revelatorului între straturile de emulsie
- reduc granulația emulsiilor, contrastul și îmbunătățesc claritatea conturilor (efect intraimagine)
- îmbunătățesc contrastul culorilor și compensează absorbțiile secundare ale coloranților magenta și cian (efect interimage)
- au o reactivitate mare
- au o stabilitate mare în timp.

Cuplanții incolori conțin gruparea metilen activă într-un heterociclu (imidazolonc, ceto-indolic, ceto-piperidinic etc.) [142], sau într-o cetonă (aciclică sau ciclică). Tipurile de cetone folosite sunt: acetofenone [143], benzofenone [144], ciclopentanone [145], indanone și tetralone [104,107,145-148,149].

Cuplanții incolori sunt, în general, cuplanți cu doi echivalenți, reacția de dezvoltare cromogenă având loc conform ecuației (1.14):



Ca și grupări PUG sunt utilizați compuși de tipul prezentat la cuplanții magenta cu 2-echivalenți (cap. 1.2.3.2.), dar mai ales mercaptani heterociclici, cu rol de inhibitori de dezvoltare [148-151].

2. FORMATORI DE CULOARE (CUPLANTI) MAGENTA SI METODE DE SINTEZA ALE ACESTORA

NOTA. Metodele de sinteză din acest capitol sunt prezentate la modul general, datorită numărului foarte mare de substituenți (Ar, Ar', Ar'') menționați în literatura de brevete.

Formatorii de culoare magenta pot fi clasificați în două mari clase: pirazolonici și heterociclii policondenșați.

Din clasa cuplanților pirazolonici cele mai utilizate sunt:

-1-aril-3-benzamido-5-pirazolonele

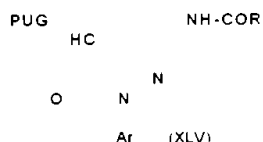
-1-aril-3-anilino-5-pirazolonele

având o mare varietate de substituenți greșați pe cele două nuclee benzenice (pozițiile 1 și 3) cât și în poziția reactivă (4) a nucleului pirazolonici.

Din clasa cuplanților heterociclici policondenșați cei mai utilizați sunt:

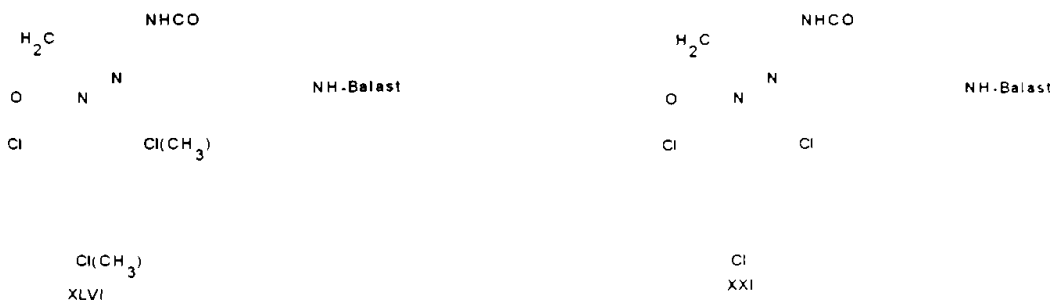
-1H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii-3,6-disubstituiți, respectiv -3,6,7-trisubstituiți.

2.1. 1-ARIL-3-BENZAMIDO-5-PIRAZOLONE (XLV)

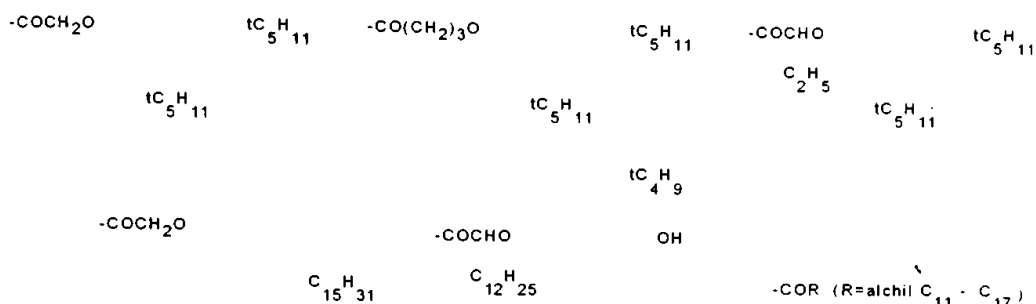


Din marea varietate de substituenți Ar, R, PUG, menționați în literatura de brevete, o parte au fost prezentați în cap. 1.2.2.2., mulți alți substituenți ne mai prezentând importanță practică.

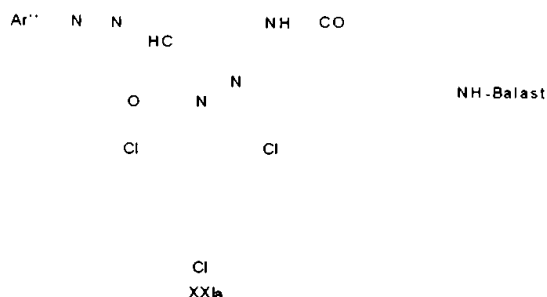
Compușii consacrați în practica industrială au formula XLVI [51-54], fiind preferată formula XXI, datorită stabilității mai mari, atât a cuplantului, cât și a colorantului azometinic format [154,155].



Grupările Balast din formulele XXI, XLVI [51-54. 154. 155] pot avea semnificațiile următoare:



Grupările PUG au fost prezentate sumar în cap. 1.2.2.2. Dintre aceste grupări, cele mai utilizate în cazul compușilor XXI și XLVI, sunt grupările azoice (-N=N-Ar''), cuplanții rezultați (XXIa), numiți cuplanți colorați (cuplanți mască), fiind folosiți la corectarea culorilor:



Semnificațiile simbolului Ar'' au fost prezentate sumar în cap. 1.2.2.2, urmând a fi detaliate în capitoul de prezentare a rezultatelor experimentale.

Metode de obținere ale 1-aril-3-benzamido-5-pirazolonelor (XLV)

Obținerea 1-aril-3-benzamido-5-pirazolonelor comportă două etape principale:

- Sinteza 1-aril-3-amino-5-pirazolonelor (XLVII) (fig.5 cap.2.1.1.)
- Amidarea (benzoilarea) 1-aril-3-amino-5-pirazolonelor (cap.2.1.2.)

2.1.1. SINTEZA 1-ARIL-3-AMINO-5-PIRAZOLONELOR (XLVII)

Marea majoritate a metodelor de sinteză prezentate în fig.5, utilizează pentru sinteza 1-aril-3-amino-5-pirazolonelor (XLVII), reacția cianacetatului de etil (XLVIII), sau a derivațiilor funcționali ai grupei cian (clorhidrat de imino-eter XLIX, imino-eter L, amidrazona L) cu aril hidrazine în condiții de reacție adecvate substituenților prezenți pe gruparea aril.

Metoda de sinteză care folosește succesiunea de reacții(vii→viii→w): etiloxalilacetat de etil (LII)→1-fenil-3-etoxicarbonil-5-pirazolonă (LIII)→1-fenil-3-hidrazinocarbonil-5-pirazolonă (LIV)→1-fenil-3-amino-5-pirazolonă (XLVII) [156], a fost utilizată doar pentru confirmarea formării acestui produs.

vi Condensarea directă a cianacetatului de etil (XLVIII) cu fenil hidrazină [156], respectiv cu aril hidrazine (ArNHNH₂) [157, 158] conduce, cu randamente mici, la 1-aril-3-amino-5-pirazolone (XLVIII). Condensarea decurge în prezența a 2-echivalenți de etoxid de sodiu la 120°C, timp de 6 ore, metoda fiind folosită doar în cazul substituenților rezistenți la condițiile energice ale reacției: Ar=fenil [157], m-tolil, m-clorofenil, p-metoxifenil, 2-, sau 3-, sau, 4-piridil [158].

Prin efectuarea condensării arilhidrazinelor cu derivații funcționali ai grupei cian din cianacetat de etil, în condiții blânde, se obțin, cu randamente mari, 3-amino-5-pirazolone cu o mare varietate de substituenți în poziția 1. În toate aceste condensări, intermediarul de reacție îl constituie amidrazona LI (β -imino- β -arilhidrazino-propionat de etil), care poate fi izolată sau nu [39,157, 159-160,162-166].

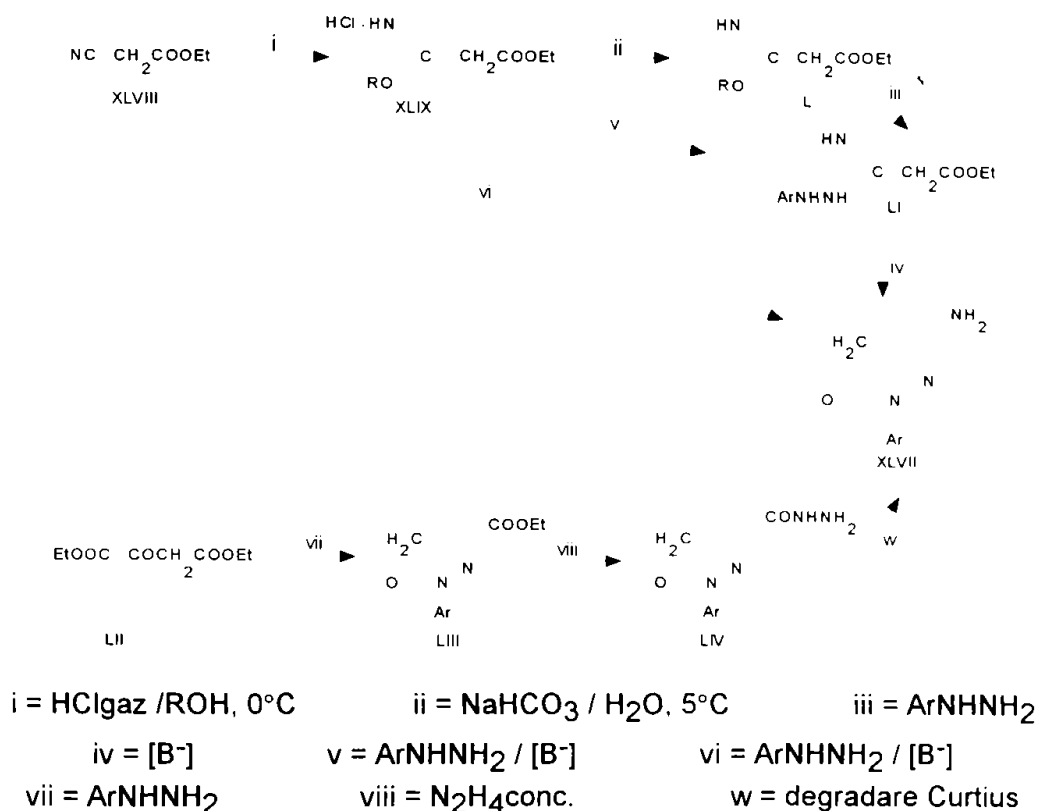


Figura 5. Sinteza 1-aryl-3-amino-5-pirazolonelelor (XLVII)

β -Imino- β -arilhidrazino-propionatul de etil (LI) se obține (iii, figura 5) prin reacția β -imino- β -alcoxi-propionatului de etil (L) cu aril hidrazinele corespunzătoare, în mediu alcoolic, neutru-slab acid sau în diverși solvenți organici: dioxan, benzen, clorobenzen. Această reacție este influențată puternic de pH, conducând, în cazul pH-ului alcalin sau acid la diverși produși secundari [167]: formazani, diamidrazone, hidrazono-esteri.

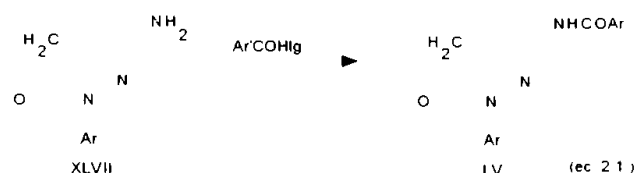
Ciclizarea β -imino- β -arilhidrazino-propionaților de etil (LI) la 1-aryl-3-amino-5-pirazolonele corespunzătoare (XLVII) (iv, figura 5), se realizează în mediu alcalin-apos, alcalin-alcoolic sau cu alcoxid-alcool, în funcție de solubilitatea reactanților la temperatura de reflux [39,159-160,162-166]. Randamentele sunt în general modeste, din cauza reacțiilor secundare menționate mai sus.

Obținerea clorhidratului β -imino- β -etoxi-propionatului de etil (XLIX) se realizează prin metoda Pinner [158,168], prin saturarea, la 0°C, a soluției de cianacetat de etil (XLVIII) în alcool etilic absolut, cu HCl gazos anhidru (i, figura 5).

β -Imino- β -etoxi-propionatul de etil (L) se obține prin neutralizarea soluției apoase a clorhidratului său (XLIX), la 0-5°C, cu NaHCO₃ (ii, figura 5) [158].

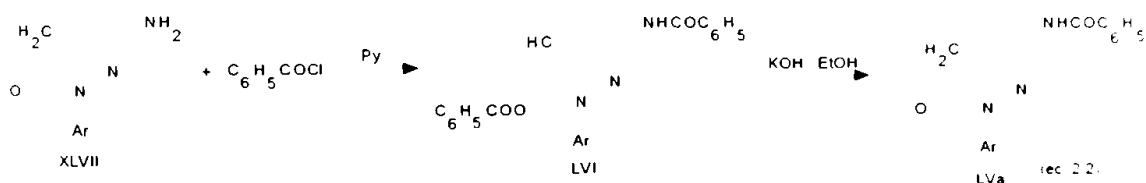
2.1.2. AMIDAREA (BENZOILAREA) 1-ARIL-3-AMINO-5-PIRAZOLONELOR (XLVII)

Prin reacția 1-aryl-3-amino-5-pirazolonelor (XLVII) cu halogenuri de benzoil (aroil), în mediu de solvent organic, în prezența sau absența acceptorilor de acizi, se formează, în funcție de condițiile de reacție, 1-aryl-3-aroilamino(benzamido)-5-pirazolone (LV XLV PUG = H), alături de alți compuși.



Astfel, la tratarea 1-fenil-3-amino-5-pirazolonei (XLVIIa, Ar = C₆H₅) cu clorură de benzoil, în dioxan, la 100°C timp de 8 ore se formează, cu randament de 64%, 1-fenil-3-benzamido-5-pirazolona (LVa Ar = Ar' = C₆H₅) [156](ec.2.1).

În cazul în care benzoilarea se efectuează în mediu de piridină, timp de 10 minute la 100°C, se formează 1-aryl-3-benzamido-5-fenilcarboxi-pirazoli (LVI), din care, prin tratare cu hidroxid de potasiu etanolic, rezultă 1-aryl-3-benzamido-5-pirazolone (LVa) [160,164,170](ec.2.2).



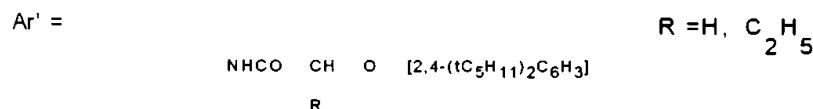
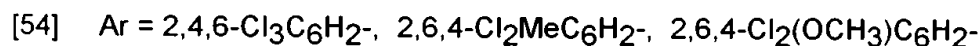
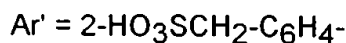
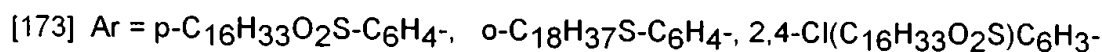
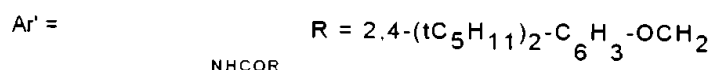
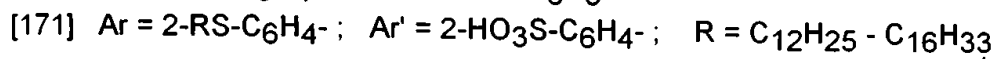
Prin aceste două metode, folosind condiții adecvate de reacție, au fost preparate 1-aryl-3-benzamido-5-pirazolonele LV, în care semnificația substituenților este:

[160,164] Ar = 2,4,6-Cl₃C₆H₂-, 2,4-Cl₂C₆H₃-, 2,5-Cl₂C₆H₃-, 2,4,6-Br₃C₆H₂-;
Ar' = C₆H₅-.



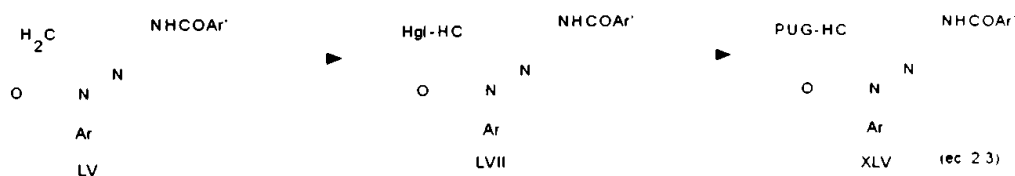
[164] Ar = 4-O₂N-C₆H₄-

[169] Ar = C₆H₅-



2.1.3. SINTEZA 1-ARIL-3-BENZAMIDO-5-PIRAZOLONELOR-4-SUBSTITUITE (XLV)

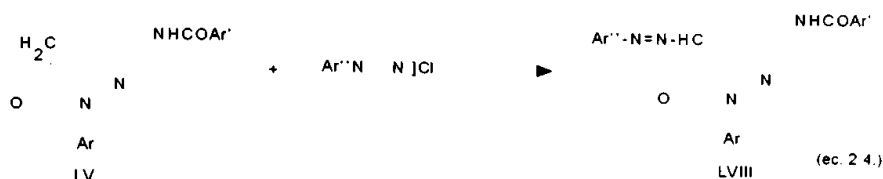
Compușii (XLV), datorită prezenței substituentului eliminabil din poziția reactivă 4, fac parte din categoria cuplanților cu 2-echivalenți, fiind obținuți, în principiu, prin succesiunea de reacții (ec.2.3):



Mono-halogenarea nucleului pirazolonice se realizează cu ușurință [175 - 177] (în cazul în care nu interferează substituenții prezenți) folosind SO₂Cl₂, Br₂, SO₂Cl₂ în prezența AlCl₃, sau cu halogeni cu mediu de acid acetic, în prezența unui fixator de acid halogenat.

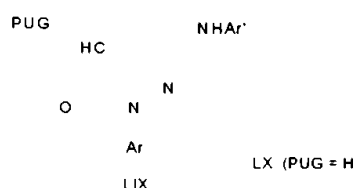
Substituția halogenului din compușii LVII, cu gruparea PUG (a cărei semnificație a fost prezentată anterior), se realizează în condiții diferite în funcție de natura chimică a acestora: mercaptani, fenoli, compuși heterociclici cu grupări NH.

Dintre compușii cu formula XLV, un caz aparte îl prezintă cuplanții colorați 1-aril-3-benzamido-4-arilazo-5-pirazolonele (LVIII), (numiți și cuplanți "mască"), care se obțin prin reacția de cuplare între o sare de diazoniu și pirazolonele LV, în mediu de solvent organic-apă.



Ca mediu de reacție pentru reacția de cuplare de mai sus, literatura indică piridina [178,179], alcool propilic - apă, în prezența Na_2CO_3 [180], sau soluții apoase alcaline, în cazul prezenței substituenților cu caracter acid [181].

2.2. 1-ARIL-3-ANILINO-5-PIRAZOLONE (LIX)



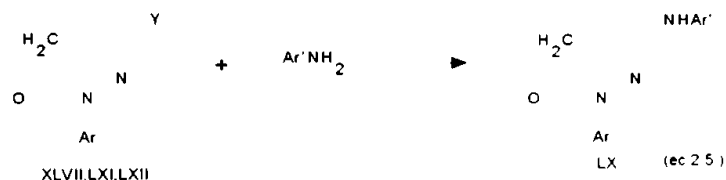
Această clasă de compuși, utilizată după anul 1960, conduce la coloranți azometinici magenta cu absorbție secundară redusă, având însă o reactivitate mai mică decât derivații 3-benzamido (în cazul $\text{PUG}=\text{H}$). Prin introducerea de substituenți PUG adecvați, reactivitatea cuplantului poate fi modificată în modul dorit.

Sinteza 1-aril-3-arilamino-5-pirazolonelor (LX) se poate realiza prin:

- grefarea substituentului anilinic pe un ciclu pirazolonic preexistent.
- ciclizarea unor derivați funcționali azotați ai acidului malonic.

2.2.1. SINTEZA 1-ARIL-3-ANILINO-5-PIRAZOLONELOR (XL) PRIN GREFAREA SUBSTITUENTULUI ANILINIC PE UN CICLU PIRAZOLONIC PREEXISTENT

Prin încălzirea 3-amino (XLVII), 3-alcoxi (LXI), respectiv 3-hidroxi (LXII) pirazolonelor cu aniline substituite ($\text{Ar}'\text{NH}_2$), în prezența catalizatorilor, în condiții de lucru adecvate, se formează 1-aril-3-anilino-5-pirazolone (LX) (ec. 2.5)



$\text{Y} = \text{NH}_2$ (XLVII)

$\text{Y} = \text{OR}$ (LXI) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

$\text{Y} = \text{OH}$ (LXII)

Astfel, în cazul 3-amino-pirazolonelor (XLVII), se lucrează în mediu de H_3PO_4 la $170-190^\circ\text{C}$, timp de 2 ore, în atmosferă de azot [182], iar dacă se utilizează clorhidrații de anilină, în mediu de metil-celosolv sau acid acetic, la reflux [186].

Condensarea 3-alcoxi- (LXI) și a 3-hidroxi (LXII)-pirazolonelor cu anilinele substituite $\text{Ar}'\text{NH}_2$, se efectuează la $140-150^\circ\text{C}$, la presiune redusă, în prezența acidului metan-sulfonic [183,184] sau a acidului p-toluen sulfonic [184].

Prin această metodă, datorită condițiilor energice de lucru, nu se pot obține anilino-pirazolone LX cu substituenți mai complecși, iar randamentele sunt reduse.

2.2.2. SINTEZA 1-ARIL-3-ANILINO-5-PIRAZOLONELOR, PRIN CICLIZAREA DERIVATILOR FUNCTIONALI CU AZOT AI GRUPEI NITRIL DIN ACID CIANACETIC

Intermediarul cheie pentru obținerea 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor (LX) prin această cale de sinteză îl constituie amidrazona N,N' disubstituită (LXI), pentru a cărei obținere literatura de brevete indică următoarele posibilități (Figura 6), similare cu metodele generale de sinteză ale amidrazonelor N,N'-disubstituite [167]:

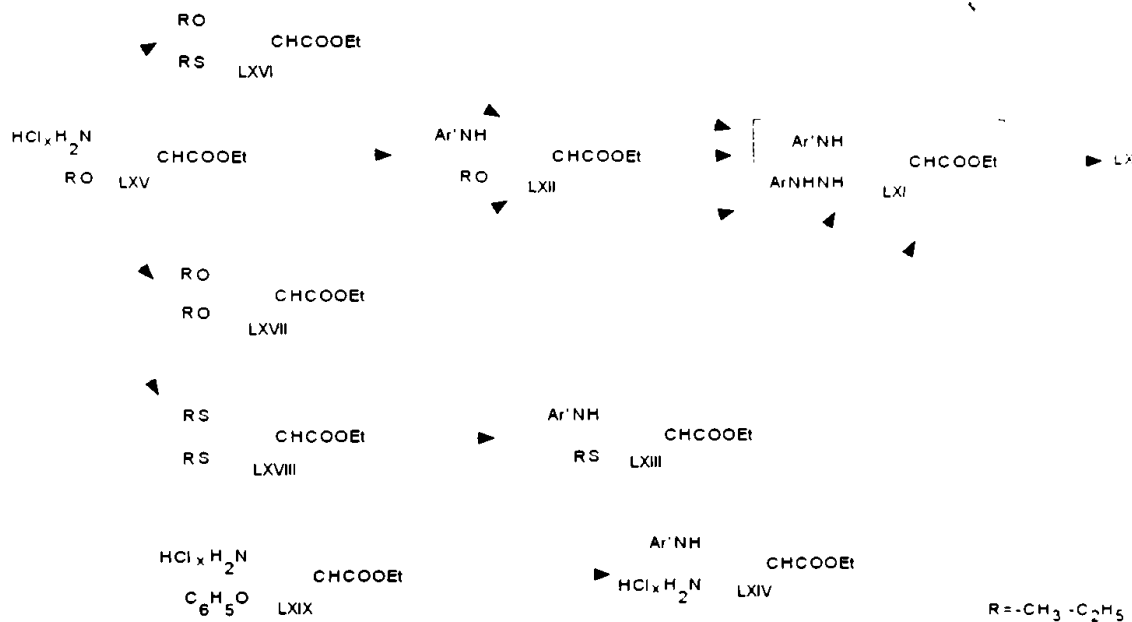
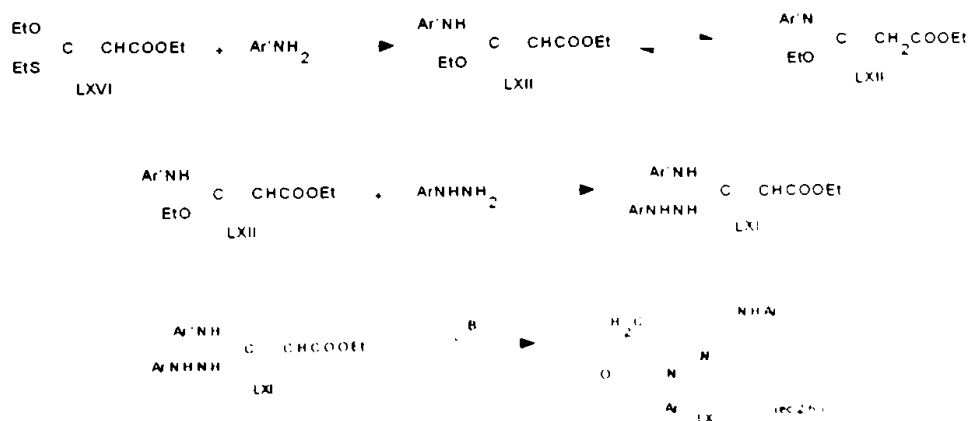
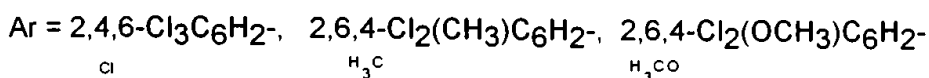


Figura 6. Posibilități de obținere ale 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor (LX) prin ciclizarea derivaților funcționali cu azot ai acidului cianacetic

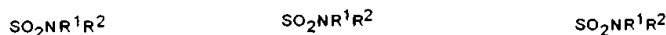
a) Prin încălzirea β-etoxi-β-etiltio-acrilatului de etil (LXVI) cu aniline substituite (Ar'NH₂), timp de 2 ore la 140-150°C sau 3 ore la 100°C [194], se formează β-anilino-β-etoxi-acrilați de etil (LXII), care, încălziți 8 ore la 100°C și presiune redusă cu aril hidrazine, sub acțiunea catalitică a fenolului, formează β-anilino-β-hidrazino-acrilații de etil (LXI), care sunt ciclizați la pirazolonele corespunzătoare, în prezența etoxidului de sodiu în alcool, la reflux [58,182] (ec.2.6.).



Intermediarii LXII și LXI nu sunt izolați în toate cazurile. Substituenții Ar' și Ar din ec.2.6 pot avea următoarele semnificații:



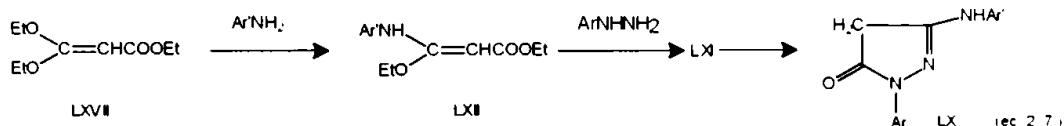
Ar' =



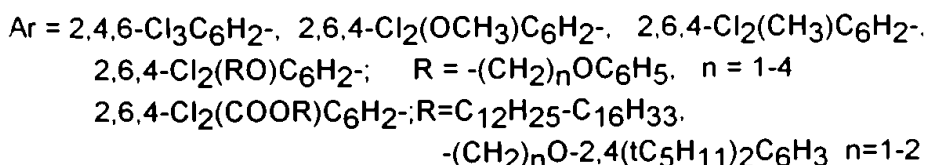
R² = alchil superior, aril-alchil, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-2,4(\text{tC}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_3$,
 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-2,4(\text{tC}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_3$, $-\text{CH}_2\text{O}-2,4(\text{tC}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_3$

R¹ = H, alchil inferior

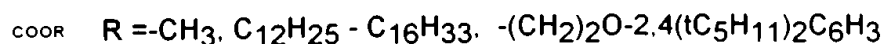
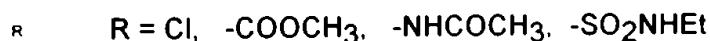
b) Prin încălzirea β,β-dietoxiacrilatului de etil (LXVII) cu aniline substituite (Ar'NH₂), timp de 2-5 ore la 120°-140°C, în atmosferă de azot sau la presiune redusă [182-184], se formează β-anilino-β-etoxi acilați de etil (LXII); aceștia, fără a fi purificați, prin încălzire cu aril hidrazine (ArNHNH₂), în mediu de acid acetic, sau alcool metilic-acid acetic, timp de 2-6 ore la reflux [183], sau, fără solvent, timp de 5 ore la 130-170°C [182,184], sau, cu metoxid de sodiu în metanol, 1 oră la reflux [192], sau, cu NaOH și fenol în metanol timp de 6 ore la 80°C [195, 196] conduc, fără izolarea amidrazonelor disubstituite (LXI), la 1-aril-3-anilino-5-pirazolonele corespunzătoare (LX)(ec.2.7).



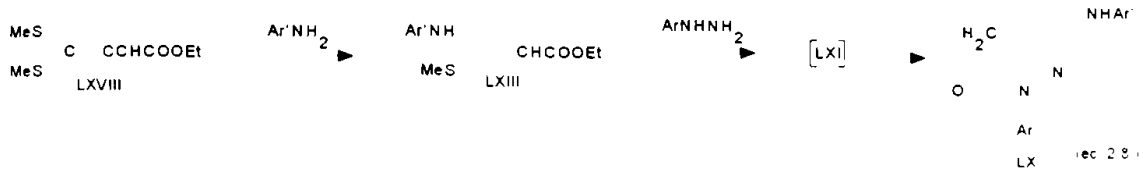
Semnificația simbolurilor Ar și Ar' din ec.2.7 este următoarea [182-184,192,195,196]:



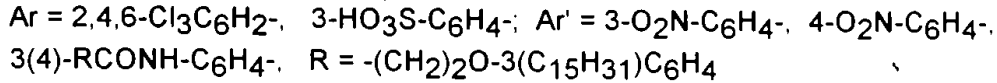
Ar' =



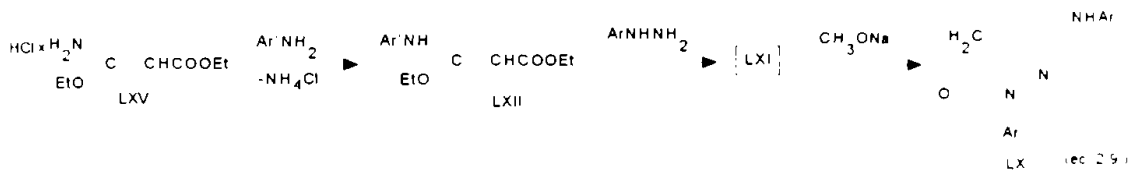
c) Prin topirea amestecului de β,β - dimetiltio-acrilat de etil (LXVIII) cu arilamine (Ar' NH₂), în prezența acidului p-toluensulfonic, se formează β-anilino-β-metiltio-acriilați de etil (LXIII), care, după purificare, se tratează cu aril hidrazine (Ar NHNH₂) în soluție apoasă alcalină, la reflux, conducând, fără izolarea amidrazonei disubstituite (LXI) la 1-aril-3-anilino-5-pirazolone [191] (ec.2.8.):



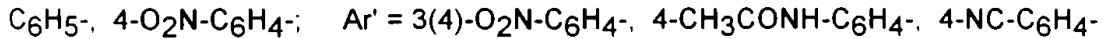
Substituenții Ar și Ar' din ec. 2.8. reprezintă:



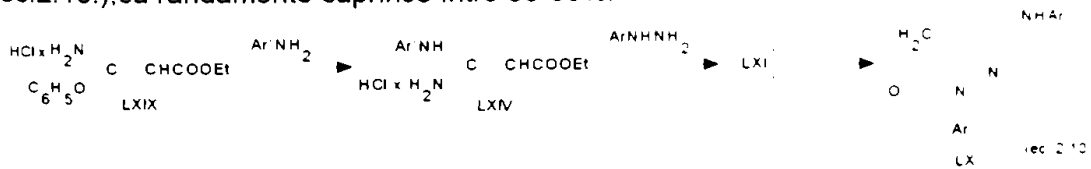
d) Prin tratarea clorhidratului β-amino-β-etoxi-acrilatului de etil (forma tautomeră a clorhidratului de β-imino-β-etoxi-propionat de etil) (LXV) cu arilamine (Ar'NH₂), în alcool metilic la temperatura camerei, urmată de o oră reflux, se formează β-arilamino-β-etoxi-acrilați de etil (LXII). Aceștia se tratează cu aril-hidrazine, în alcool etilic la reflux, β-anilino-β-hidrazino-acrilații de etil formați (LXI) fiind ciclizați, fără izolare, cu metoxid de sodiu, la 1-aril-3-anilino-5-pirazolonele (LX) corespunzătoare (ec.2.9.). Randamentele în β-anilino-β-etoxi-acrilați (LXII) sunt cantitative(?), dar randamentele globale sunt cuprinse între 12-58% [193].



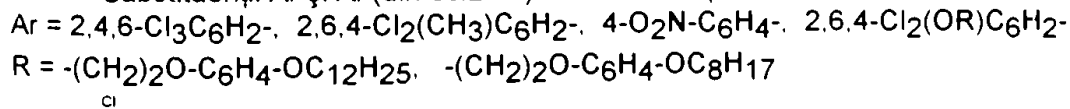
Substiuenții Ar și Ar' au următoarele semnificații: Ar = 2,4,6-Cl₃C₆H₂-,



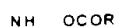
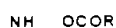
e) Prin încălzirea clorhidratului β-amino-β-fenoxi-acrilatului de etil (forma tautomeră a clorhidratului de β-imino-β-fenoxi-propionat de etil)(LXIX) cu aniline substituite (Ar'NH₂), în acetat de etil, timp de o oră, la reflux, se formează, cu randamente de peste 90%, clorhidrații β-anilino-β-amino-acrilaților de etil(LXIV) [185]. Prin tratarea acestora cu aril-hidrazine (ArNHNH₂), în mediu de metanol-acid acetic, timp de 4 ore la reflux, urmată de ciclizarea amidrazonelor disubstituite (LXI) cu metoxid de sodiu în metanol, se formează 1-aril-3-anilino-5-pirazolonele (LX) (ec.2.10.),cu randamente cuprinse între 30-50%.



Substituenții Ar și Ar'(din ec.2.10) au semnificațiile:

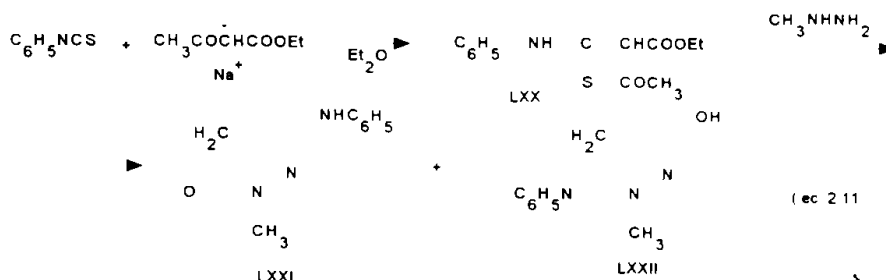


Ar' =



R = -(CH₂)₂O-C₆H₄-O alchil superior

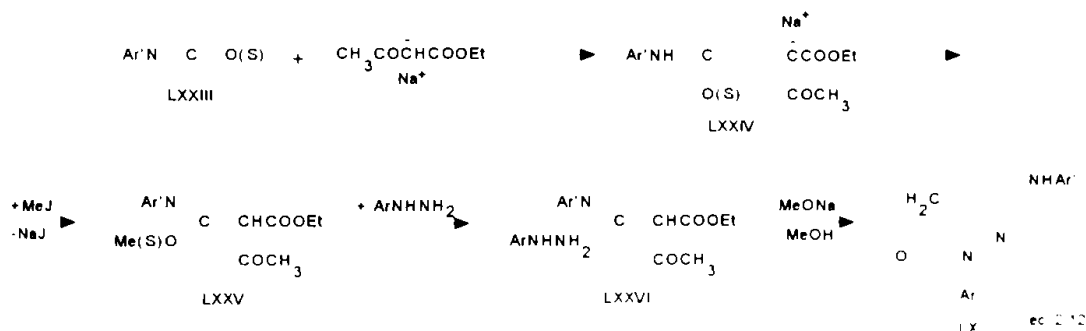
f) Prin condensarea izotiocianatului de fenil cu sarea de sodiu a acetil acetatului de etil, se formează α-carbetoxi-acetotioacetanilină (LXX), care, prin condensare cu 2 echivalenți de metil-hidrazină, formează un amestec de 1-metil-3-anilino-5-pirazolonă (LXXI) și 1-metil-3-hidroxi-5-pirazolon-anil [197] (ec. 2.11.).



Utilizând fenil-hidrazină în loc de metil-hidrazină, nu se obține 1-fenil-3-anilino-5-pirazolona.

Prin modificarea metodei de mai sus, s-a ajuns la o metodă generală de sinteză a 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor (LX) cât și a 1-aril-3-anilino-5-pirazolonelor-4-substituite (LIX).

Astfel, prin reacția izocianatilor[44], sau izotiocianatilor de aril (LXXIII) [182, 199] cu sarea de sodiu a acetilacetatului de etil, urmată de tratarea amidei (respectiv tioamidei) intermediare (LXXIV), cu iodură de metil, se formează un imino-eter (respectiv imino-tioeter) N-substituit (LXXV) care, fără a fi izolat, se tratează cu o aril-hidrazină (ArNHNH_2) în mediu de alcool de sodiu-alcool, conducând, prin intermediul unei amidrazone disubstituite (LXXVI) (de asemenea neizolate), la 1-aril-3-anilino-5-pirazolone (LX) (ec.2.12.):



Compușii obținuți prin această metodă conțin substituenții:

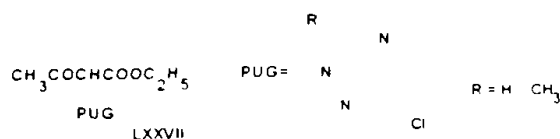
$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}; 2,6,4\text{-Cl}_2(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_2\text{-}; 2,6,4\text{-Cl}_2(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_2\text{-}; 2,6,4\text{-Cl}_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$
 $\text{Ar}' = 3(4)\text{-NC-C}_6\text{H}_4\text{-}; 3\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-}; 2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-}; 2,5\text{-Cl}(\text{NC})\text{C}_6\text{H}_3\text{-}$.

NHCOR

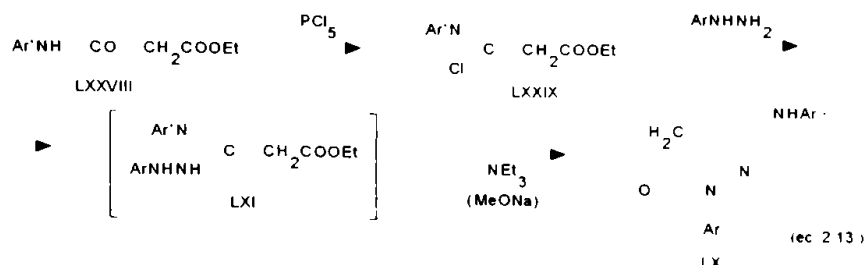
NHCOR

$\text{R} = \text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O-}; 2,4\text{-}(\text{tC}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-}; \text{-CH}_2\text{O-}; 2,4\text{-}(\text{tC}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-}; \text{-C}_7\text{F}_{15}$

Folosind în această metodă acetilacetat de etil substituit (LXXVII) [199] se obțin 1-aril-3-anilino-5-pirazolone-4-substituite (LIX) în care semnificația substituentului PUG este :



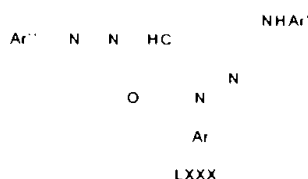
g) Prin tratarea α -carbetoxi-acetanilidelor(LXXVIII) cu pentaclorură de fosfor în toluen anhidru, se formează clorurile de imide substituite (LXXIX). Acestea, prin reacție cu aril-hidrazine (ArNHNH_2), în soluție benzenică, în prezența trietilaminei sau a metoxidului de sodiu, formează 1-aril-3-anilino-5-pirazolone (LX), prin intermediul amidrazonei disubstituite LXI, care nu se izolează [47] (ec.2.13.).



Semnificația substituenților este: Ar = 2,6,4-Cl₂(NO₂)C₆H₂-, 2,4,6-Cl₃C₆H₂-, 4-NC-C₆H₄-; Ar' = 3-O₂N-C₆H₄-, 4-MeOOC-C₆H₄-, 3,5-(MeOOC)₂-C₆H₃-

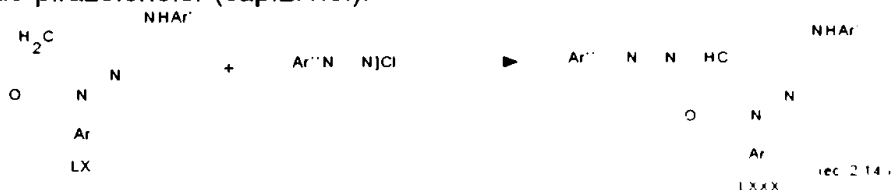
2.2.3. SINTEZA 1-ARIL-3-ANILINO-5-PIRAZOLONELOR-4-SUBSTITUITE (LIX)

Dintre 1-aril-3-anilino-5-pirazolonele-4-substituie (LIX), prezentate succint în cap.1.2.2.2. (formulele XXXIII-XXXVI), vom aborda doar sinteza celor în care gruparea PUG =Ar''-N=N-(LXXX).



Acești compuși fac parte din categoria cuplanților magenta cu 2-echivalenți, fiind în același timp cuplanți colorați (cuplanți "mască"), respectiv coloranți (pigmenți) azoici.

Sinteza acestor compuși (LXXX) se realizează conform reacției din ec.2.14, prin cuplarea unei sări de diazoniu cu pirazolona nesubstituită în poziția reactivă (-4-), în mediu de solvent organic-apă, similar cu sinteza coloranților azoici din clasa benzamido-pirazolonele (cap.2.1.3.):



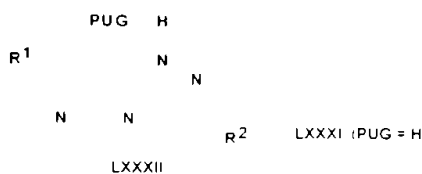
Cuplarea se poate realiza în mediu de acetonă-alcool etilic-apă [201], alcool izopropilic-apă în prezența Na₂CO₃ [180], piridină-apă [178,191] sau în soluție apoasă alcalină [178], în cazul substituțiilor cu grupări acide.

Substituenții Ar și Ar' pot avea semnificațiile prezentate în acest capitol (pct.2.2.2.), iar Ar'' pot fi:

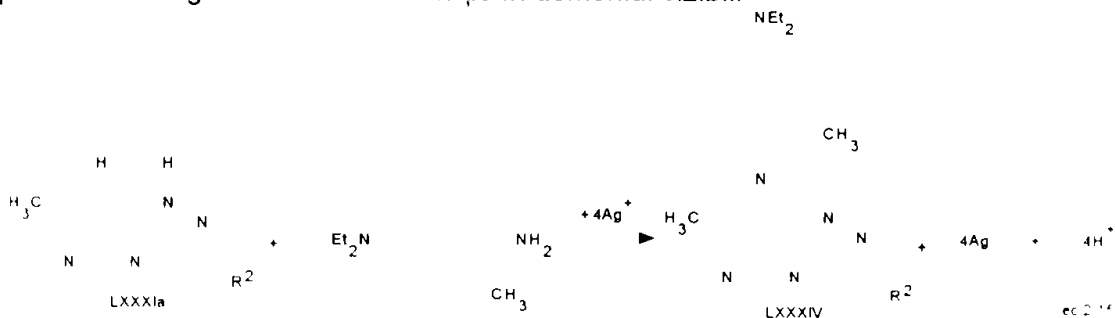
- 4-tC₄H₉CONH-C₆H₄-, 4-EtOOCNH-C₆H₄-, 2(4)-CH₃CONH-C₆H₄-,
 3,4-(OCH₃)(NHCOCHMe₂)-C₆H₃-, 3,4-(tC₄H₉)(NHCOOC₇H₁₅)-C₆H₃-,
 3,4-(OCH₃)(NHCOOCH₃)-C₆H₃-, 2,4-(OCH₃)(NHCOOEt)-C₆H₃-,
 4-H₃CO-C₆H₄-, 4-HO₃S-(CH₂)₃O-C₆H₄-, 3,4-(NaO₃S)(OH)C₆H₃-, etc.

2.3. COMPUSII HETEROCICLICI POLICONDENSAȚI

Dintre compușii heterociclici policondenșați prezentați succint la pct.1.2.2.2. ca fiind utilizați ca formatori de culoare magenta, literatura de brevete acordă o atenție deosebită 1H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3,6-disubstituiți (LXXXI), respectiv 3,6,7-trisubstituiți (LXXXII):

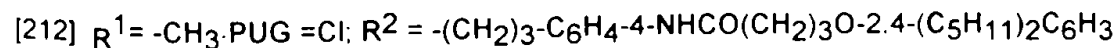
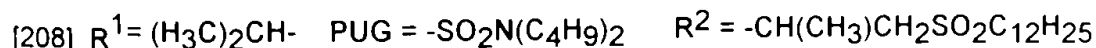
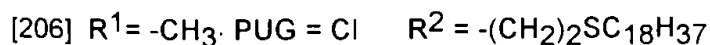
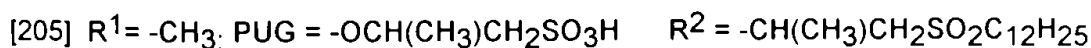
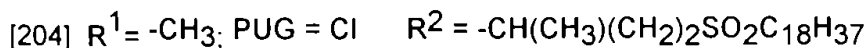
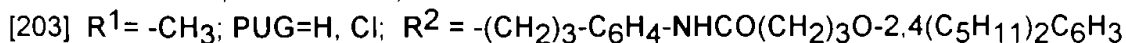


Sintetizați pentru prima oară în 1977 la firma Kodak [202], compușii LXXXIa ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{alchil}$, aril substituit, PUG=H) au cunoscut o dezvoltare deosebită, proprietatea de excepție revendicată, fiind aceea că, în urma reacției de dezvoltare cromogenă (ec.2.15.) conduc la coloranți azometinici LXXXIV, care prezintă un singur maxim de absorbție în domeniul vizibil.



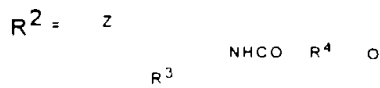
În compușii LXXXII sintetizați ulterior, prin modificările aduse substituenților R^1 , R^2 , PUG, s-a încercat îmbunătățirea stabilității compușilor LXXXII și a coloranților azometinici derivați, adaptarea reactivității lor la cea a celorlalți cuplanți utilizați în materialele fotosensibile, îmbunătățirea compatibilității cu emulsia fotografică, etc.

Semnificația substituenților R^1 , R^2 , PUG din formula LXXXII poate fi:



[213] $R^1 = -CH_3, -C_6H_5$

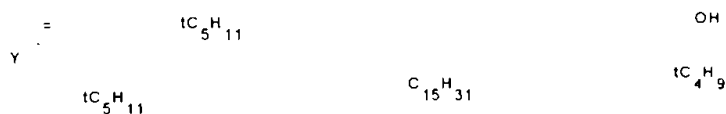
PUG = Cl, 4MeO-C₆H₄-O-, 4-C₄H₉SO₂NH-C₆H₄-S-

$R^2 =$ 

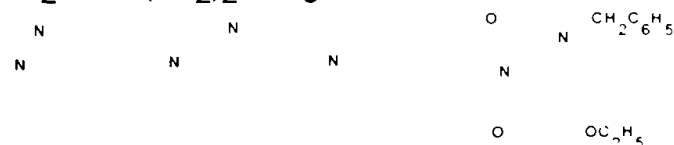
Z = -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH(Et)CH₂-

R³ = H, 3-Cl, 3-OCH₃, 4-C₂H₅, 3-CN, 2-NO₂

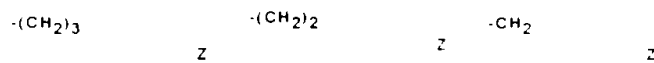
R⁴ = -CH₂-, -(CH₂)₃-, -CH(C₂H₅)-, -CH(C₁₂H₂₅)-, -CH(C₁₀H₂₁)-, -C(CH₃)₂-



[214] $R^1 = -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_{15}H_{31}, (H_3C)_2CH-, Et_2CH-, (C_4H_9)_2CH-,$
 (C₄H₉)(C₂H₅)CH-, (C₉H₁₉)(C₇H₁₅)CH-, (CH₃)₃C-, (CH₃O)(CH₃)₂C-,
 (C₃H₇)(CH₃)₂C-, (C₆H₅)(CH₃)₂C-, (C₈H₁₇)(C₅H₁₁)₂C-, C₆H₅-
 PUG = Cl, Br, 4-HOOC-C₆H₄-O-, C₆H₄-S-, 4-O₂N-C₆H₄-, 4-MeO-C₆H₄-O-,
 C₆H₅O-, -NHSO₂C₆H₅-, -NHSO₂NMe₂-, -OSO₂CH₃-, -O(CH₂)₂SO₂CH₃-,
 -OCH₂CONH(CH₂)₂OCH₃

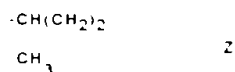


$R^2 =$



Z = 4-NHCOCH(Et)O-DTPF, 4-NHCO(CH₂)₃O-DTPF,
 4-NHCOCH(C₄H₉)O-DTPF, 4-[NHSO₂-4-(OC₁₂H₂₅)C₆H₄]
 4-[NHCOCH(C₁₂H₂₅)O-3,4-(tC₄H₉)(OH)C₆H₃],
 2-[NHCOCH(C₁₀H₂₁)O-3-(H₃C)C₆H₄]

$R^2 =$

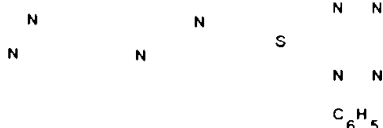


Z = 4-NHSO₂NMe₂-, 3-NHCO(CH₂)₃O-DTPF-, 4-NHCOCH₂O-DTPF
 4-NHCOCH(CH₂NMe₂)O-DTPF-, 2-[NHSO₂-4(OC₁₂H₂₅)C₆H₄]
 4-[NHCOCH(C₆H₁₃)O-2,4(Cl)(tC₅H₁₁)C₆H₄]

$R^2 =$
 H_3C
 CH_3
 $DTPF =$
 tC_5H_{11}
 H_3C
 $NHCOCHO$
 Et
 tC_5H_{11}

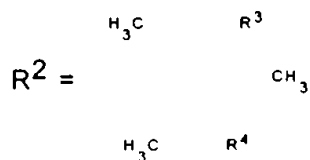
[215] $R^1 = -CH_3, -C_{15}H_{31}, -C_6H_5, -C(CH_3)_3$

PUG = Cl, Br, 4-(MeO)C₆H₄O-, -OSO₂CH₃,



$R^2 = -C(CH_3)_2-Y, -C(CH_3)_3, -C(C_5H_{11})_2C_8H_{17}$
 $Y = -CH_2SO_2C_{18}H_{37}, -CH_2SC_{18}H_{37}, -SO_2C_{18}H_{37}, -SC_{18}H_{37},$
 $-CH_2SO_2-4-(H_{25}C_{12}O)C_6H_4, -(CH_2)_2SO_2C_{16}H_{33},$
 $4-(tC_8H_{17})C_6H_4O-, -CH_2OC_{18}H_{37}$

[216] $R^1 = -C(CH_3)_3, PUG = H, Cl$



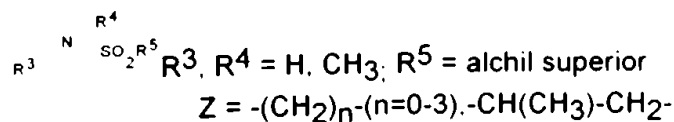
$R^3 = H, -CH_3, -C_8H_{17}$

$R^4 = -NO_2, -C_8H_{17}, -NHCO(CH_2)_3O-4-(C_4H_9SO_2NH)C_6H_4$
 $-NHCOCH(C_{12}H_{25})O-2,4-(C_5H_{11})_2C_6H_3$

[217] $R^1 = H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_5H_{11}, -C_6H_5, -C(CH_3)_3, 4-(CH_3)_3C, -C_6H_4-$

PUG = H, Cl, Br, C₆H₅-S-, 4-MeO-C₆H₄-S-, 4-H₃C-C₆H₄-O-

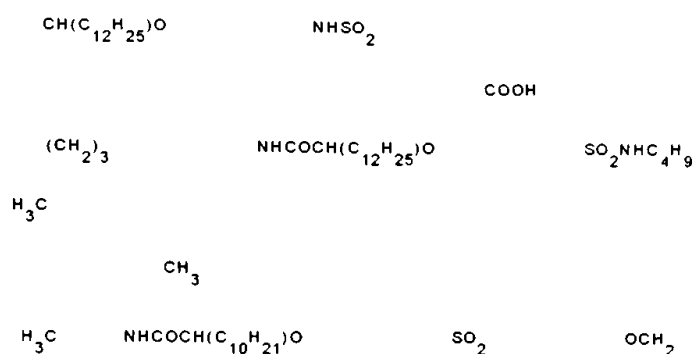
$R^2 = z$



[223,225] $R^1 = -CH_3, -C(CH_3)_3$

$R^2 =$

 $(CH_2)_3$
 $NHCOCH(C_{10}H_{21})O$
 SO_2
 OH

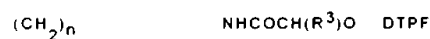
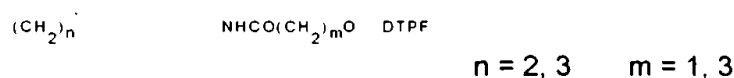


PUG = H, Cl, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$

[224] $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $4-\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

PUG = H, Cl

$\text{R}^2 =$

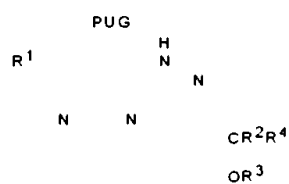


$\text{R}^3 = -\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{iC}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$

$\text{DTPF} = -2,4-(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_3$ $n = 2, 3$

În ultima perioadă de timp, literatura de brevete a devenit practic irelevantă, prin publicarea în revistele centralizatoare a rezumatelor de forma:

[218]



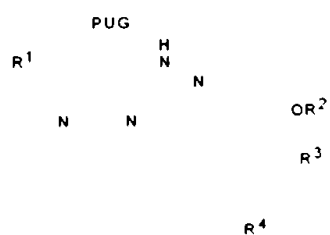
$\text{R}^1 = \text{H}$, alchil, aril, arachil

$\text{R}^2 = \text{H}$

$\text{R}^3 = \text{alchil}$

$\text{R}^4 = \text{aril}$, aralchil

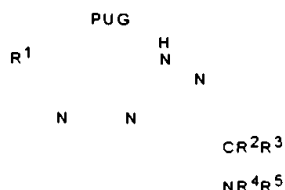
[219]



$\text{R}^{1,3,4} = \text{H}$, alchil, alcoxi

$\text{R}^2 = \text{aril}$

[220]

R¹ = alchil,R² = H, alchil, arilR³ = aril, aralchilR^{4,5} = H, substituent

Marea majoritate a brevetelor nu indică metode de sinteză pentru compușii revendicați și nici proprietățile individuale ale acestora. Puținele metode de sinteză prezentate, fac referire la prima metodă de obținere a acestor compuși apărută în literatură [202], sau prezintă modificări nesemnificative ale acesteia.

2.3.1. SINTEZA 1H-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR-3,6-DISUBSTITUIȚI (LXXXI)

Sinteza 1H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3,6-disubstituiți (LXXXI) este descrisă în literatură doar pentru cazul particular al 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-substituiți (LXXXIa), pentru obținerea acestor compuși fiind posibile două căi principal diferite, prezentate în figura 7:

A. Ciclizarea pe nucleul pirazolic a celui triazolic [202]

B. Ciclizarea pe nucleul triazolic a celui pirazolic [222]

A. Pentru ciclizarea pe nucleul pirazolic a celui triazolic, se folosește ca materie primă 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolul (LXXXV), care, prin acilare (i) cu cloruri de acil (R²COCl) în prezența bazelor organice, în mediu de solvent, formează 5-acil-hidrazinele-1H-3-metil-4-etoxicarbonil-pirazolului (LXXXVI) care, prin încălzire la reflux cu POCl₃ în benzen anhidru, se ciclizează (ii) cu formarea 1H-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-substituiți (R²) (LXXXVIII).

Aceiași compuși LXXXVIII, se pot obține prin condensarea (iii) hidrazino-pirazolului LXXXV cu benzaldehide substituite (R²CHO), cu formarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolilor (LXXXVII), urmată de ciclizare cu Br₂ / CH₃COONa-CH₃COOH (iv) sau cu tetraacetat de plumb (v).

Varianta i-ii este folosită pentru obținerea compușilor LXXXVIII, în care substituentul R² este alchil [202], iar varianta iii-iv (v) în cazul substituenților R² = aril [202].

Indepărtarea grupării etoxicarbonil din compușii LXXXVIII se poate realiza prin hidroliză (vi) cu H₂SO₄ conc. la 100°C, urmată de decarboxilare (vii), prin încălzire în N,N-dimetilanilină la reflux [202], sau prin hidroliză cu decarboxilare (viii), prin încălzire cu H₂SO₄ 80% în acid acetic, la reflux [215], caz în care 1H-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii-3-substituiți (LXXXIX) nu se mai izolează.

La această cale de sinteză (A, figura 7) fac trimitere marea majoritate a brevetelor, fără a se exemplifica însă adaptările metodei pentru diferiții substituenți R₂ (din formula LXXXIa), respectiv R¹, R², PUG (din formula LXXXII).

Singurul brevet care prezintă în întregime sinteza unui compus de forma LXXXII (R¹ = C₁₅H₃₁, R² = tC₄H₉, PUG = Cl) [209] conține însă indicații neclare asupra modului de obținere a materiei prime de forma XCIII (R₁ = -C₁₅H₃₁, Y = H), problemă care va fi tratată la capitolul de rezultate și discuții.

Singurele aspecte ale sintezei compușilor de forma LXXXII, tratate mai pe larg în literatura de brevete, se referă la obținerea produșilor de forma XCIII:

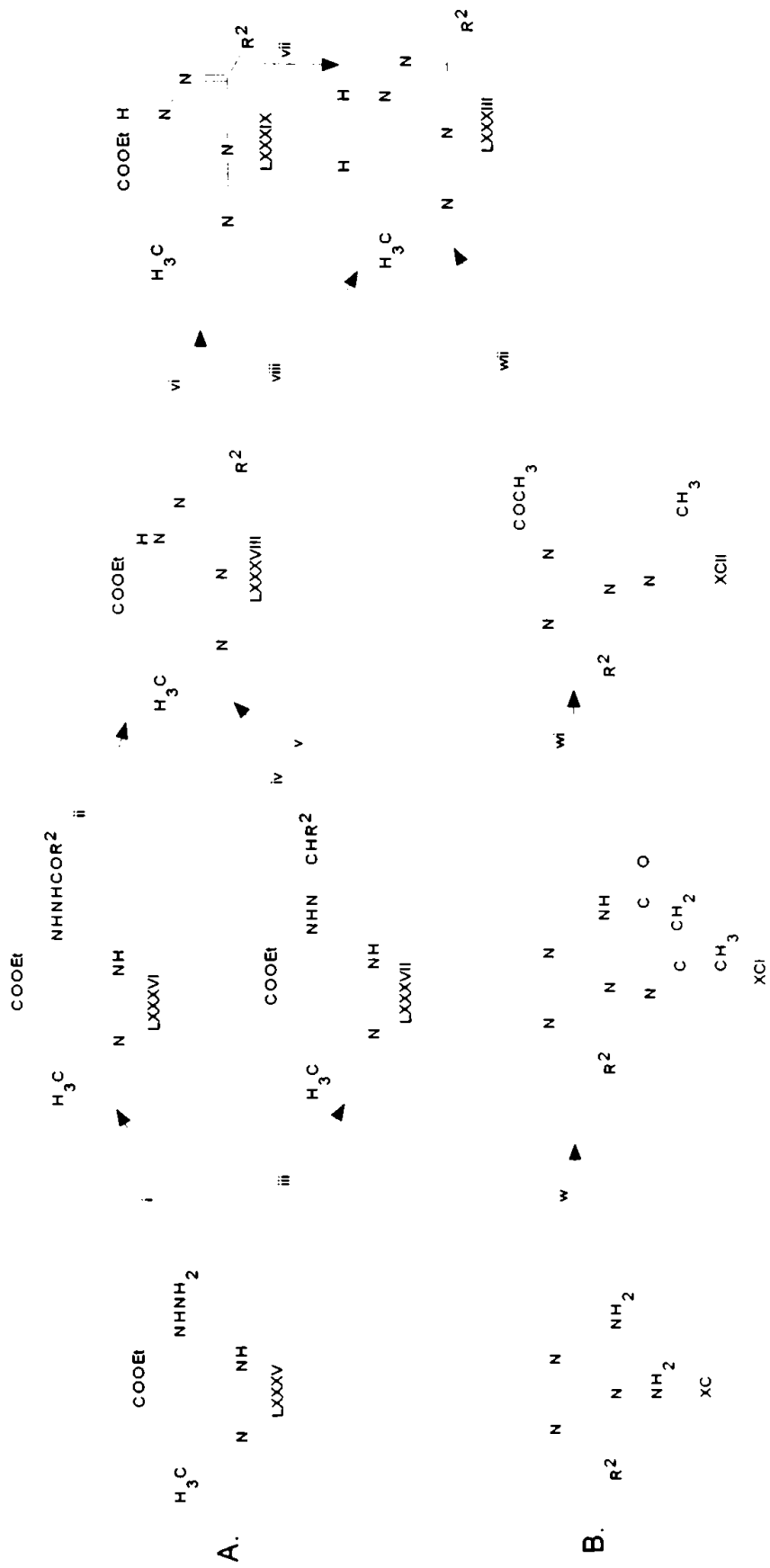
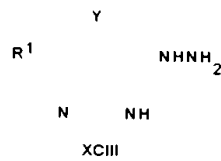
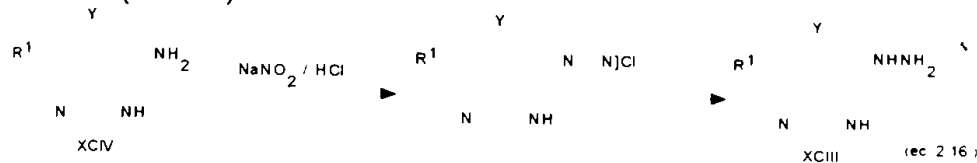


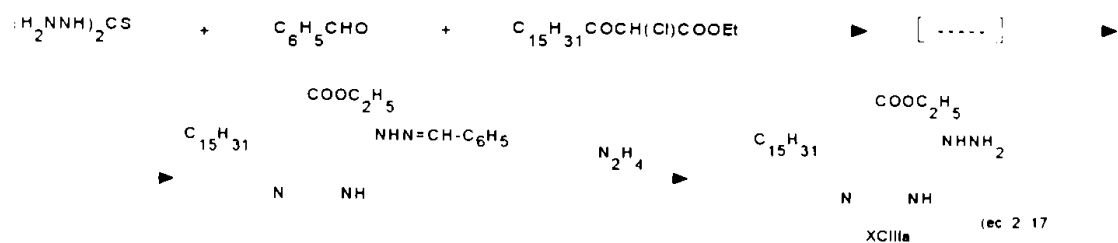
FIGURA 7. Posibilități de sinteză ale 1H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3,6-disubstituiți (LXXXIII)



Aceștia (XCIII) se obțin din aminele corespunzătoare (XCIV) prin diazotare și reducere (ec.2.16):



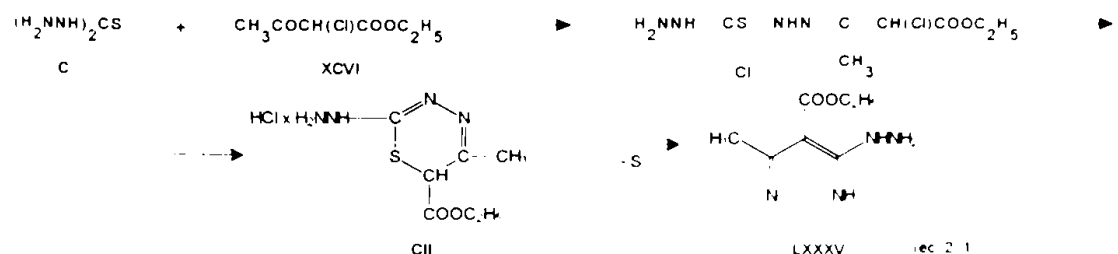
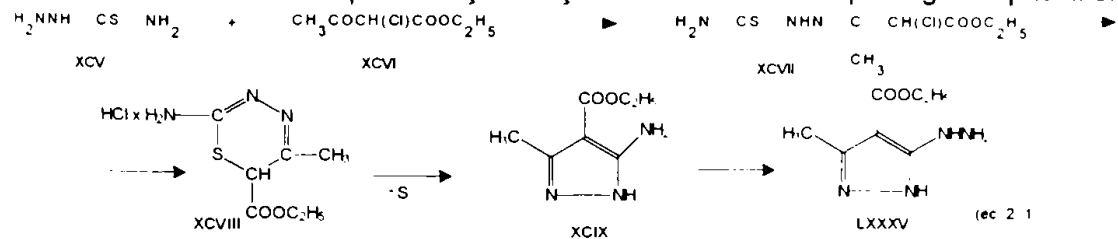
sau prin succesiunea de reacții din ec.2.17, realizate într-o singură etapă de sinteză [209]:



În formula XCIII, semnificațiile simbolurilor sunt [226]:

$R^1 = \text{H}_3\text{CS}-, \text{H}_3\text{CO}-, \text{H}_3\text{CONH}-, \text{H}_5\text{C}_2\text{O}-$; $Y = \text{H}, \text{Hlg}, -\text{CN}, -\text{COOC}_2\text{H}_5$

Compusul XCIII [$R^1 = \text{CH}_3, Y = \text{COOC}_2\text{H}_5$ (LXXXV)], materia primă pentru sinteza compușilor de forma LXXXIII (figura 7) se poate obține pe două căi distincte, prezentate succint în ecuațiile 2.18 și 2.19 și care vor fi abordate pe larg în capitolul 3.



Prin condensarea tiosemicarbazidei (XCV) cu α -cloroacetilacetatul de etil (XCVI) se formează tiosemicarbazona α -cloroacetilacetatului de etil (XCVII) care, la încălzire, se ciclizează cu formarea clorhidratului 2-amino-5-metil-6-etoxicarbonil-1,3,4-tiadiazinei (XCVIII), care la continuarea încălzirii, suferă îngustare de ciclu, trecând, prin eliminare de sulf, în 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazol (XCIX). Acesta, prin diazotare și reducere, trece în 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (LXXXV) [227].

Similar, prin condensarea tiocarbonhidrazidei (C) cu α -cloroacetilacetat de etil (XCVI) se formează tiocarbonhidrazona- α -cloroacetilacetatului de etil (CI), care, la

încălzire, formează, prin intermediul clorhidratului 2-hidrazino-5-metil-6-etoxicarbonil-1,3,4-tiadiazinei (CII), neizolat, 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolul, cu randament de aproximativ 30% [202,228].

B. Varianta B de sinteză (figura 7) a pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3,6-disubstituiți nu este menționată în literatura de brevete, probabil din cauza dificultăților de obținere a materiilor prime, 3,4-diamino-1,2,4-triazolii-5-substituiți (XC), precum și a randamentelor reduse [222].

Prin reacția 3,4-diamino-1,2,4-triazolilor-5-substituiți (XC) cu acetilacetat de etil, la reflux (w), se formează 6-metil-3-R²-7,8-dihidro-9H-s-triazolo-[4,3-b][1,2,4]-triazepin-8-onele (XCI), care, prin încălzire la reflux în anhidridă acetică, formează (wi) 1-acetil-3-R²-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii (XCII), care, prin tratare cu soluție NaOH 3% la cald, formează (wii) 1H-3-R²-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii (LXXXIII). Substituenții R² din această variantă de sinteză au semnificațiile: -CH₃, -C₂H₅, -CH₂C₆H₅, -C₆H₅ [222a], -H [222b], -H, -CH₃ [222c]

2.4. CERINTE DE CALITATE IMPUSE FORMATORILOR DE CULOARE

Cerințele generale pe care trebuie să le îndeplinească formatorii de culoare au fost prezentate în cap.1.2.3.

Îndeplinirea acestor cerințe și a cerințelor de calitate, este confirmată (infirmată) în urma unei succesiuni de teste, specifice fiecărui tip de material fotosensibil în care urmează a fi folosit formatorul de culoare. Aceste teste sunt, de asemenea, specifice tehnologiilor de fabricație ale fiecărei firme producătoare, constituind secrete de fabricație.

După stabilirea purității și confirmarea structurii, formatorii de culoare sintetizați sunt supuși testelor, care trebuie să confirme posibilitatea utilizării lor în tehnologia de fabricare a materialelor fotosensibile color conform licenței firmei, precum și compatibilitatea cu emulsia fotografică.

- Testele specifice constau în:

- determinarea transmitanței unei soluții 2% de formator de culoare în acetat de etil, la 410 nm și 500 nm (transmitanța trebuie să fie mai mare de 80% ,respectiv 90%)
- determinarea miscibilității soluției de cuplant în acetat de etil, cu ftalat de butil sau fosfat de tricrezil (trebuie să rezulte soluție limpede)
- determinarea vitezei de dizolvare (timpul de dizolvare al formatorului de culoare în acetat de etil trebuie să se încadreze între anumite limite).
- Compatibilitatea cu emulsia fotografică trebuie să arate că formatorii de culoare nu interferă în mod nedorit cu celelalte componente ale emulsiei, scăzând sensibilitatea sau ducând la formarea voalului. De asemenea, este studiată comportarea stratului de emulsie care conține noul formator de culoare, comparativ cu straturile de emulsie care conțin ceilalți doi formatori de culoare (care conduc la formarea coloranților galben și cian), cerința fiind ca toate cele trei straturi să formeze coloranți cu viteze comparabile.
- Testele finale se referă la stabilitatea în timp (teste de îmbătrânire) a noului material fotosensibil neexpus la lumină (test de stabilitate al formatorilor de culoare) cât și a materialului expus la lumină și dezvoltat (test de stabilitate a coloranților azometinici formați).

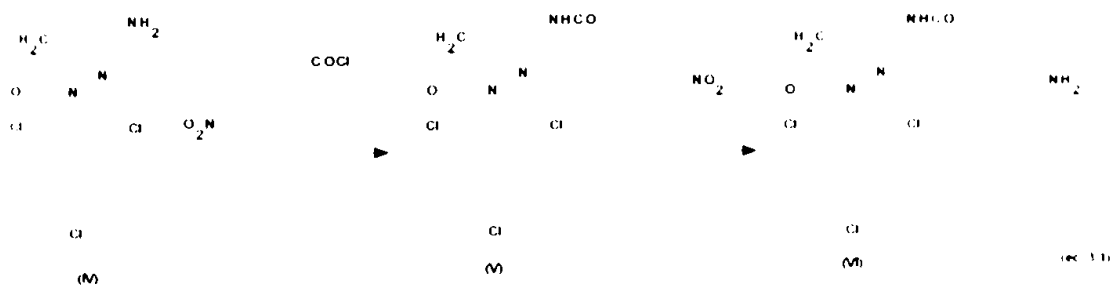
3. REZULTATE OBȚINUTE

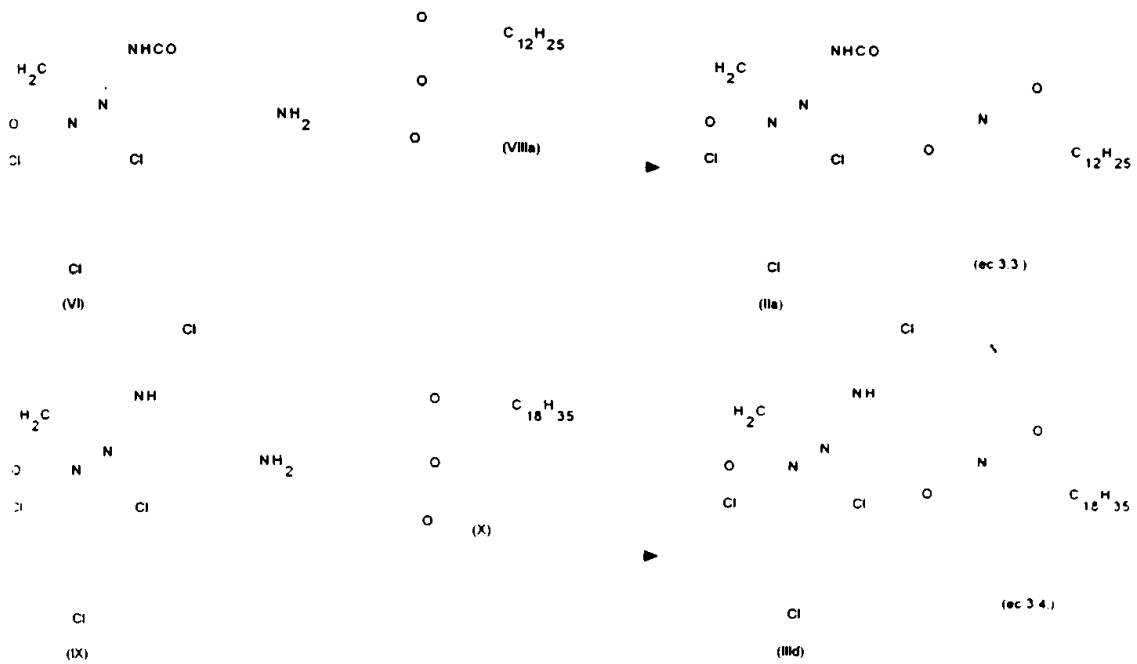
NOTA: Numerotarea formulelor în acest capitol se reîncepe de la "I" iar denumirea chimică a compușilor este precizată în glosar. Referirea la formulele din capitolele 1 și 2 se face indicând numărul formulei și capitolul.

3.1. OBIECTIVE URMĂRITE

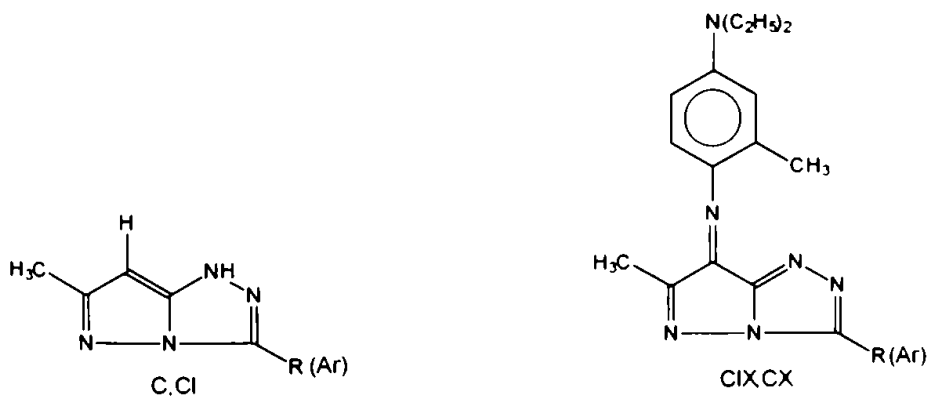
Prezentul capitol conține două părți experimentale distincte ca finalitate.

Partea experimentală referitoare la derivații 5-pirazolonici-1,3-disubstituiți, respectiv-1,3,4-trisubstituiți, a avut ca obiective asimilarea în țară a materiilor prime (IV, VI, IX) necesare obținerii formatorilor de culoare magenta (Ia, IIa, IIIa) ,utilizați la fabricarea, după licență,a unor materiale fotosensibile color la Uzina de materiale fotosensibile "Azomureș", precum și lărgirea gamei de formatori de culoare magenta(I,II,III, XXVIII), (ec.3.1, 3.2, 3.3, 3.4), care să permită și fabricarea de materiale fotosensibile color autohtone.In acest ultim scop a fost necesară și sinteza unor compuși antidifuzie (balast),de tipul anhidridelor alchil succinice(VIII).



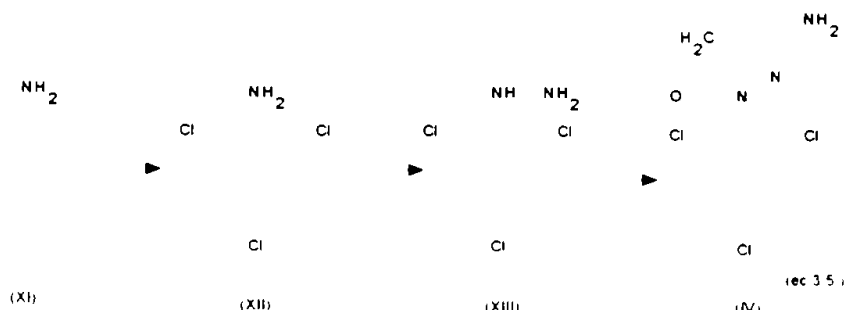


Partea experimentală referitoare la obținerea formatorilor de culoare magenta, aparținând clasei 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-alchil(aril) substituiți (C,Cl)(compuși de forma XCII-cap. 2) a urmărit precizarea condițiilor de sinteză a acestor compuși, a proprietăților coloranților azometinici magenta derivați din aceștia(CIX,CX) (tip LXXXIV cap. 2.3) și eventual, găsirea substituenților R,Ar care să facă acești compuși compatibili cu emulsia fotografică, toate acestea în condițiile în care literatura de brevete oferă extrem de puține date experimentale,sau caracteristici fizico-chimice ale acestora.



3.2. OBȚINEREA DERIVAȚILOR DE 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-AMINO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONĂ (I, II)

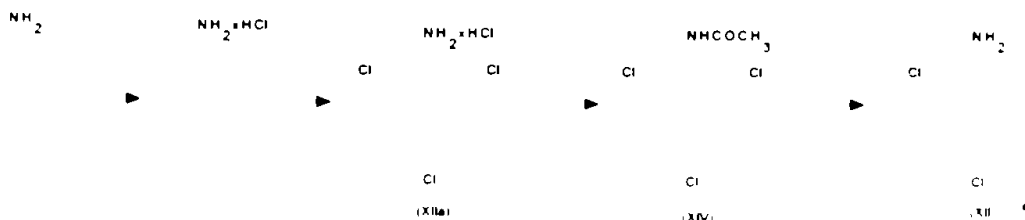
Prima etapă în obținerea compușilor de forma I,II a constituit-o sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei (IV) realizată prin succesiunea de etape din ecuația 3.5:



3.2.1. OBTINEREA 2,4,6-TRICLOROANILINEI (XII)

2,4,6-Tricloroanilina (XII) sau s-tricloroanilina a fost obținută în secolul trecut, cu randament mic, prin clorurarea acetanilidei cu clor, în mediu de acid acetic 90% [229] sau direct, prin clorurarea anilinei în acid acetic.

Prima îmbunătățire a obținerii 2,4,6-tricloroanilinei s-a realizat [230] prin clorurarea suspensiei de clorhidrat de anilină în cloroform anhidru, urmată de purificare prin intermediul 2,4,6-tricloroacetanilidei (XIV) (ec. 3.6):



Obținerea 2,4,6-tricloroanilinei prin clorurarea clorhidratului 2,4-dicloroanilinei în cloroform anhidru (randament 80%) [230] nu prezintă interes datorită necesității obținerii preliminare a 2,4-dicloroanilinei [231].

Îmbunătățirea cea mai semnificativă a obținerii 2,4,6-tricloroanilinei (XII) s-a realizat [232] prin efectuarea clorurării suspensiei fine de clorhidrat de anilină în solvent organic clorurat anhidru (obținută prin barbotarea HCl gazos în soluția de anilină) în prezența alcoolului etilic absolut la temperatura de 16°C, randamentul revendicat fiind de 92%, excesul de HCl și Cl₂ utilizat este de 10%, iar purificarea produsului brut se efectuează prin spălare cu apă și soluție HCl diluat.

Datorită dificultăților de obținere și utilizare a HCl gazos la scară de pilot productiv, s-a încercat prepararea suspensiei fine de clorhidrat de anilină, utilizând o soluție de HCl conc. și anilină în tetraclorură de carbon și îndepărtarea apei, prin distilare azeotropă, cu agitare energetică; suspensia fină obținută a fost clorurată, în continuare, conform indicațiilor de mai sus.

Purificarea clorhidratului de 2,4,6-tricloroanilină brut (XIIa) s-a realizat prin agitarea suspensiei sale în tetraclorură de carbon cu o soluție apoasă de HCl 15%, când 2,4,6-tricloroanilina se dizolvă în CCl₄, iar urmele de anilină și cloroaniline netransformate în 2,4,6-tricloroanilină, se dizolvă în faza apoasă acidă. După

uscarea soluției de CCl_4 și evaporarea în vid a solventului, rezidul se recristalizează din benzină de extracție, obținându-se 2,4,6-tricloroanilina cu p.t. = 74-76°C; lit. 78°C [230]. Randamentul în încercările în care clorurarea s-a efectuat la temperaturi de 20-80°C (reflux), cu exces de clor cuprins între 10-20% în timp de 3-5 ore, a fost cuprins între 65-84% [233].

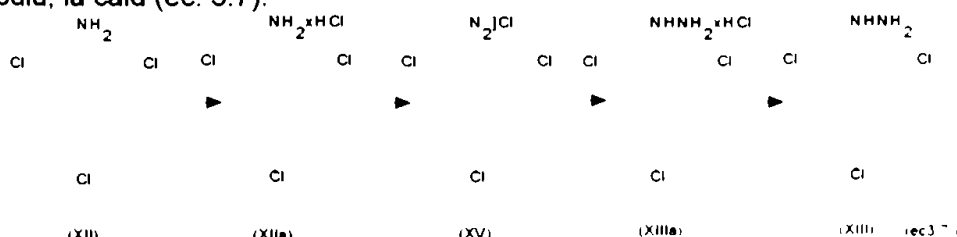
În cazul în care a fost reprodusă metoda din literatură [232], care folosește HCl gazos, randamentul a fost de 90%. Ținând cont de dificultățile și cheltuielile obținerii și manipulării HCl gazos anhidru, doar calculele economice pot decide care dintre aceste două variante este avantajoasă.

Ulterior revendicării noastre [233] a apărut în literatura de brevete un procedeu de obținere a 2,4,6-tricloroanilinei, în care clorurarea suspensiei de clorhidrat de anilină în diverși solvenți inerti, se efectuează la diverse temperaturi [234].

3.2.2. OBTINEREA 2,4,6-TRICLOROFENILHIDRAZINEI (XIII)

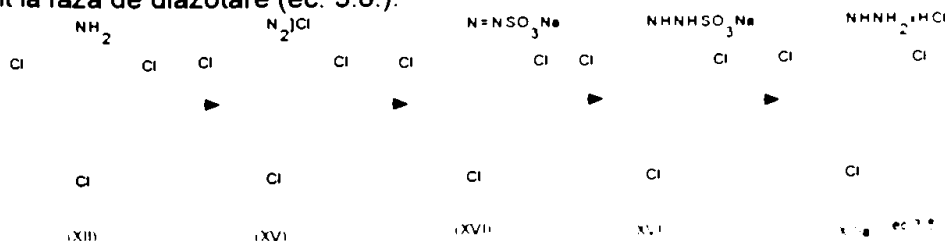
2,4,6-Triclorofenilhidrazina (XIII) a fost obținută prima dată în stare pură în anul 1931 [235], prin diazotarea clorhidratului 2,4,6-tricloroanilinei (XIIa) în mediu de acid acetic apos, cu soluție apoasă de NaNO_2 și reducerea sării de diazoniu formate (XV) cu clorură stanoasă în prezența acidului clorhidric.

Clorhidratul 2,4,6-triclorofenil-hidrazinei (XIIIa) se separă cu randament de 70-80% și se transformă în baza liberă (XIII) prin tratare cu soluție apoasă saturată de acetat de sodiu, la cald (ec. 3.7).



Reducerea sării de diazoniu (XV) cu sulfid de amoniu conduce cu randament de 25% la 2,4,6-triclorofenilhidrazină (XIII), alături de 1,3,5-triclorobenzen [236].

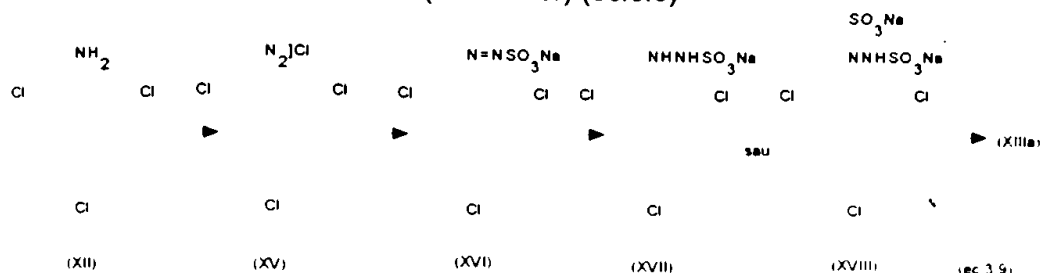
Efectuând reducerea sării de diazoniu (XV) în etape, folosind sistemul bisulfid-ditionit de sodiu [prin adăugarea ionului bisulfid se formează 2,4,6-triclorofenil-diazosulfonatul de sodiu (XVI), care prin tratare cu ditionit de sodiu formează 2,4,6-triclorofenilhidrazinsulfonatul de sodiu (XVII), care prin reducere formează hidrazina XIII], randamentul crește la 80% [237], dezavantajul metodei constând în cantitatea mare de sulfid de sodiu și hidrosulfid de sodiu necesară neutralizării acidului acetic folosit la faza de diazotare (ec. 3.8.).



Rezolvarea inconvenientelor prezentate de metodele anterioare este revendicată într-un procedeu [238] care efectuează diazotarea 2,4,6-tricloroanilinei (XII) în solvent organic clorurat (CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, C_2HCl_3 , ClC_6H_5 , $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$, etc.) cu azotit de sodiu în prezența unui mic exces de HCl conc., urmată de tratarea

soluției apoase a sării de diazoniu conform metodei E. Fischer [239], randamentul global fiind de 75%.

Deoarece această ultimă metodă nu prezintă nici un fel de detalii asupra reducerii sării de diazoniu (XV), s-a căutat stabilirea condițiilor optime de reducere folosind metoda cu sulfit-bisulfit de sodiu (E. Fischer) (ec.3.9)



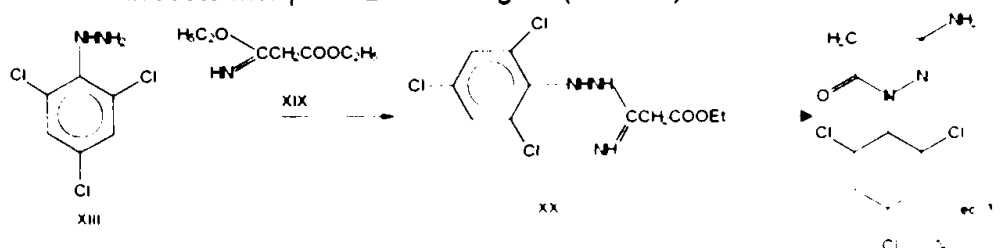
Diazotarea 2,4,6-tricloroanilinei (XII) dizolvată în CCl_4 , s-a efectuat cu soluție apoasă de NaNO_2 în prezența HCl conc. (raport molar $\text{HCl} : \text{XII} = 3 : 1$), urmată de extracția sării de diazoniu XV cu apă, la $0-5^\circ\text{C}$. Reducerea sării de diazoniu s-a efectuat cu soluție de sulfit-bisulfit de sodiu, urmărind strict pH-ul mediului de reacție, pe parcursul desfășurării etapelor XVI \rightarrow XVII (XVIII) \rightarrow XIIIa (pH = $7 \rightarrow 5 \rightarrow 1$) și crescând temperatura de la $0-5^\circ\text{C}$ (în timpul formării compusului XVI) la 40°C (în timpul formării compusului XVII), respectiv la fierbere (la formarea clorhidratului XIIIa). Precipitarea 2,4,6-triclorofenilhidrazinei (XIII) din soluția apoasă a clorhidratului său (XIIIa), se realizează la cald, cu hidroxid de sodiu, în prezența acidului acetic, randamentul total (față de 2,4,6-tricloroanilină) fiind de 60-70% [240].

Produsul brut obținut are p.t. = $140-142^\circ\text{C}$; lit. $143-144^\circ\text{C}$ [235].

N-Acetilderivatul (XIV) are p.t. = $155-157^\circ\text{C}$; lit. 157°C [235]. Spectrul IR al 2,4,6-triclorofenilhidrazinei obținute este identic cu al produsului etalon. Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck, eluent = benzen : metanol = $7 : 3$, identificare cu vapori de iod) indică un spot și urmă în start (identic cu produsul etalon).

3.2.3. OBTINEREA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-AMINO-5-PIRAZOLONEI (IV)

Dintre metodele utilizate pentru obținerea 1-aryl-3-amino-5-pirazolonelor (XLVII cap. 2.1.1., fig. 5) pentru obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei (IV), literatura de brevete menționează una singură (ec. 3.10).

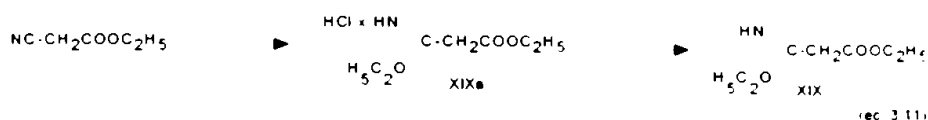


Această metodă constă în reacția 2,4,6-triclorofenilhidrazinei (XIII) cu β -imino- β -etoxi-propionat de etil (XIX) în mediu de clorobenzen, la reflux [160], sau în mediu de clorobenzen, în prezența acidului acetic, la reflux [39], cu formarea β -(2,4,6-triclorofenilhidrazino)- β -imino-propionatului de etil (XX), care se separă și, fără purificare, se ciclizează, prin încălzire la reflux, în alcool etilic, în prezența etoxidului de sodiu. Într-o variantă a acestei metode [241], reacția 2,4,6-triclorofenilhidrazinei (XIII) cu β -imino- β -etoxi-propionat de etil (XIX), se realizează în mediu de acid acetic, produsul intermediar XX fiind ciclizat în mediu de alcool etilic în prezența etoxidului de sodiu.

Deoarece aceste informații din literatură asupra obținerii 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei (IV) nu sunt suficiente pentru realizarea unei rețete

tehnologice, în încercările noastre am folosit datele din literatură referitoare la prepararea altor 1-aryl-3-amino-5-pirazolone (XLVII cap. 2.1.1. fig.5). Dintre acestea, cele mai utile ne-au fost indicațiile asupra efectuării reacției dintre aril-hidrazine ($Ar'NHNH_2$) și β -imino- β -alcoxi-propionați de etil (L, fig.5, cap. 2.1.1.), în mediu alcoolic, neutru-slab acid, urmată de ciclizarea amidrazonei intermediare (LI, fig.5, cap.2.1.1.), în mediu alcalin-alcoolic sau cu alcoxid-alcool.

β -Imino- β -etoksi-propionatul de etil (XIX) a fost preparat conform indicațiilor din literatură [158], prin neutralizarea soluției apoase a clorhidratului său (XIXa) cu soluție de $NaHCO_3$, la $5^\circ C$; clorhidratul β -imino- β -etoksi-propionatului de etil (XIXa) a fost obținut [158, 168] prin saturarea soluției de cianacetat de etil-alcool etilic absolut-acetat de etil anhidru cu HCl gazos, la $0-5^\circ C$ (metoda Pinner) (ec. 3.11).



Reacția dintre β -imino- β -etoksi-propionat de etil (XIX) și 2,4,6-triclorofenil-hidrazină (XIII) a fost efectuată în mediu de alcool metilic, în prezența acidului acetic, timp de 30 minute la $20-40^\circ C$, iar ciclizarea amidrazonei XX neizolate, a fost realizată cu soluție de metoxid de sodiu în metanol, la reflux, timp de 45 minute sau cu soluție metanolică de hidroxid de sodiu timp de 1 oră la reflux [242].

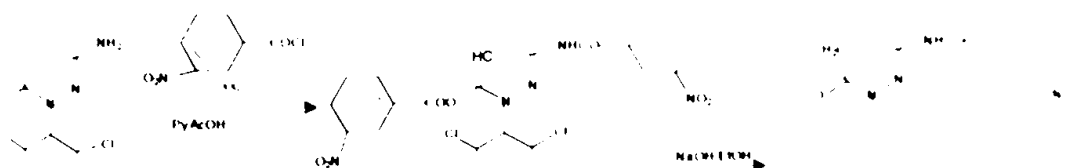
Separarea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei (IV) s-a realizat prin precipitare în soluție diluată de acid clorhidric, la rece ($5-10^\circ C$), iar purificarea parțială prin suspendarea în apă la aprox. $70^\circ C$. Produsul obținut prezintă p.t. = $220-226^\circ C$, față de $223-226^\circ C$ al produsului de comparație, spectrul IR fiind practic identic cu al produsului de comparație. Pentru utilizarea în sinteze, puritatea compusului a fost considerată suficientă.

3.2.4. OBTINEREA

1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-NITRO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONEI (V)

După cum s-a arătat în cap. 2.1.2. prin benzoilarea 1-aryl-3-amino-5-pirazolonei (XLVII ec. 2.2.) cu clorură de benzoil (aroil) în mediu de piridină, se formează un dibenzoil-(di-aroil) derivat (LVI ec. 2.2), care, prin tratare cu hidroxid de potasiu etanolic se transformă în 1-aryl-3-benzamido(aroilamino)-5-pirazolone (LV ec.2.2) iar în cazul în care benzoilarea se efectuează cu clorură de benzoil în mediu de dioxan la $100^\circ C$ timp de 8 ore, se formează cu randament de 64% 1-aryl-3-benzamido-5-pirazolone (formula LV, ec. 2.1.,cap.2).

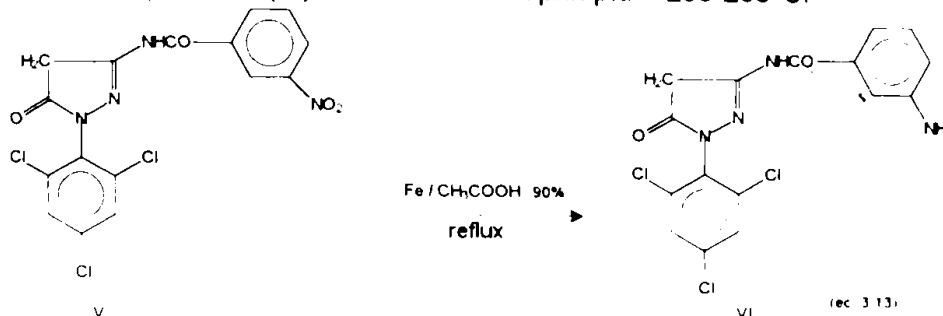
Prin tratarea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonei (IV) cu clorura acidului 3-nitrobenzoic (XXI) în mediu de piridină-acid acetic glacial, la reflux, timp de 30 min., se formează di-aroil-derivatul XXII, care, prin refluxare cu sol. NaOH 40%, în alcool etilic, urmată de acidulare, se transformă în 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-nitro)benzamido-5-pirazolonă (V) [39] (ec. 3.12).



3.2.5. OBTINEREA

1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-AMINO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONEI (VI)

Pentru reducerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-nitro)benzamido-5-pirazolonei (V) la 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino)benzamido-5-pirazolonă (VI) (ec. 3.13), literatura [39] indică reducerea cu pulbere de fier în acid acetic 90%, în mediu de metanol, la reflux, urmată de purificare prin dizolvare în mediu alcalin apos și precipitare în mediu slab acid, produsul (VI) fiind caracterizat prin p.t. = 295-298°C.

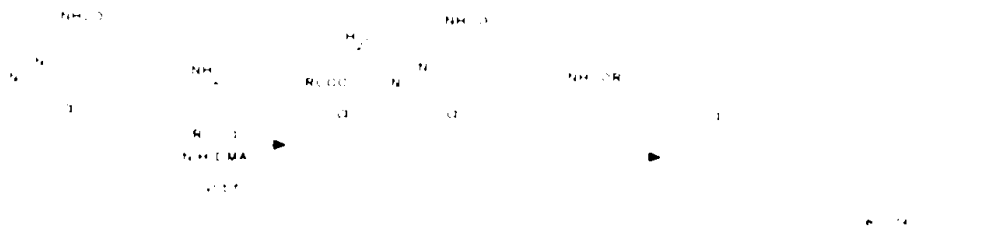


3.2.6. OBTINEREA

1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-ACILAMINO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONELOR (I)

Prima menționare în literatură [39] a unui produs de tip I, se referă la derivatul Ia, pentru care însă nu se prezintă metoda de obținere ci doar p.t. = 138-139°C.

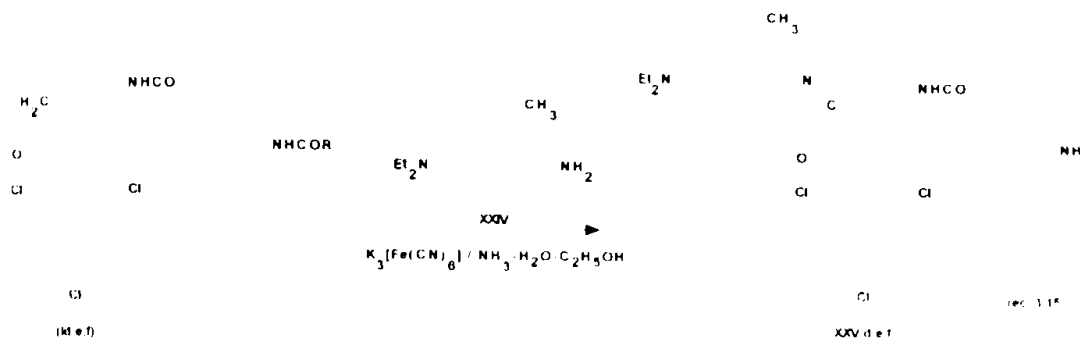
În scopul lărgirii numărului de compuși de tip I, s-a elaborat o metodă de obținere proprie [234] desfășurată conform reacției din ec. 3.14:



Deoarece formarea diacil-derivatului XXIII este dificil de evitat, iar separarea și purificarea sa presupune o etapă suplimentară de sinteză, am urmărit ca prin acțiunea clorurilor de acil RCOCl (VII b-f) într-un anumit exces asupra 3-(3-amino)benzamido-pirazolonei (VI) să obținem un amestec de diacil-derivat (XXIII) și acil-pirazolonă (I), din care, prin hidroliză în condiții blânde să obținem produsul dorit (I).

Reacția dintre 3-(3-amino)benzamido-pirazolona VI și clorurile de acil VII b-f folosite în exces molar de 10-30%, s-a efectuat în mediu de acetat de etil, în prezența N,N-dimetilanilinei (N,N-DMA), iar, după îndepărtarea acesteia prin spălări cu acid clorhidric diluat și apă, uscarea soluției de acetat de etil și distilarea la sec a acestuia, diacil-derivatul XXIII format ca produs secundar, se transformă în 3-(3-acilamino)-benzamido-pirazolona (I) prin acțiunea hidroxidului de sodiu în mediu de alcool etilic. S-a reușit astfel obținerea a trei produși de forma I, prezentați în tabelul 1 (pag. 54) și caracterizați prin analiză elementară, spectroscopie IR (pastilă KBr), punct de topire și cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen : acetat de etil = 1 : 1; identificare cu vapori de iod).

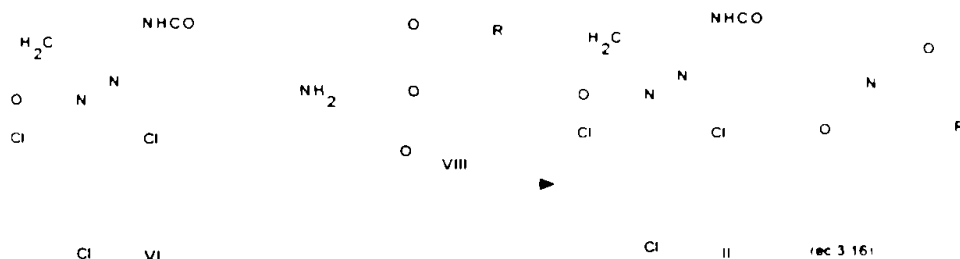
Compușii cu formula I au fost transformați în coloranți azometinici (XXV d.e.f), prin reacția de cuplare oxidativă cu revelatorul color XXIV (ec. 3.15) folosind o metodă originală [244].



Coloranții azometinici purificați (confirmare prin cromatografie în strat subțire) prezintă o absorbție principală la 530 nm și o absorbție secundară, la aprox. 435 nm (tab.1)(pag.54), reprezentând până la 20% din valoarea absorbției principale, nefiind astfel indicați pentru utilizare în emulsiile fotografice.

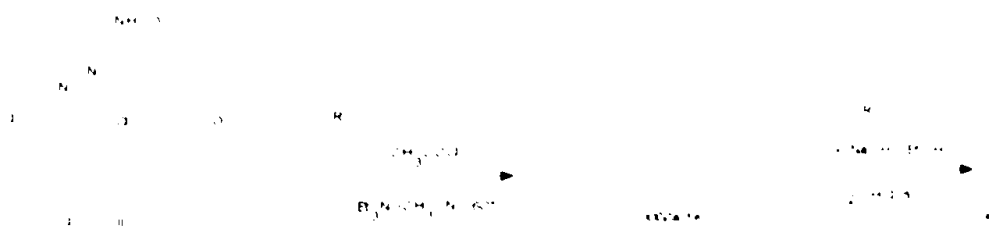
3.2.7. OBTINEREA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-ALCHILSUCCINIMIDO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONELOR (II)

Acest tip de compuși este menționat în literatură [245], metoda de obținere revendicată constând în reacția 3-(3-amino)benzamido-pirazolonei VI cu anhidridele alchil succinice VIII, în mediu de acid acetic la reflux timp de o oră, urmată de tratare cu H_2SO_4 conc. (ec. 3.16), (Nu sunt prezentate alte detalii):



Dintre aceștia, pirazolona IIa ($R = nC_{12}H_{25}$) este menționată și ulterior pentru proprietățile sale [246].

Obținerea pirazolonelor II conform reacției din ec.3.16 a fost realizată de noi [247] în mediu de solvent organic nemiscibil cu apa (CCl_4), în prezența acidului acetic, la reflux și tratare cu H_2SO_4 conc. timp de 15 min. la $60^\circ C$. Deoarece pirazolonele II obținute, sunt extrem de solubile în solvenții uzuali în prezența excesului de reactanți sau a unor impurități și nu pot fi purificate prin recristalizare, pentru purificarea acestora a fost necesară introducerea unei etape de O-acetilare, separare din mediul de reacție a intermediarului (XXVI) și O-dezacetilare (ec. 3.17).



Acetilarea pirazolonelor II, brute, s-a realizat (după spălarea soluției lor în CCl_4 cu apă și sol. $NaHCO_3$ 5%, uscare cu Na_2SO_4 , filtrare și distilare la sec) cu clorură de acetyl în mediu de acetonitril, în prezența trietilamnei, la $60^\circ C$.

TABELUL 1.

1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-acilamino-benzamido)-5-pirazolone (I) [243]

Nr	R	η [%]	p.t. [°C]	% CHN		IR [cm ⁻¹]	Colorant azometinic XXVII (CH ₃ COOEt)
				teor.	găsit		
Id	-C ₁₁ H ₂₃	60	197-199 (CH ₃ CN)	C 57,99 H 5,74 N 9,66	57,63 5,65 9,50	$\nu_{C=O}$ 1660 1670 ν_{CH_2} 2845 2920	$\lambda_1 = 534$ nm ($\epsilon = 38.700$) $\lambda_2 = 437$ nm ($\epsilon = 8000$) $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,21$
Ie	-C ₁₅ H ₃₁	65	171-173,5 (EtOH)	C 60,43 H 6,50 N 8,81	60,51 6,89 7,94	$\nu_{C=O}$ 1670 1680 ν_{CH_2} 2850 2920	$\lambda_1 = 535$ nm ($\epsilon = 46.000$) $\lambda_2 = 437$ nm ($\epsilon = 8300$) $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,18$
If	-C ₁₇ H ₃₅	65	172-174 (EtOH)	C 61,49 H 6,83 N 8,44	61,53 6,37 8,01	$\nu_{C=O}$ 1680 1720 ν_{CH_2} 2860 2930	$\lambda_1 = 535$ nm ($\epsilon = 44500$) $\lambda_2 = 436$ nm ($\epsilon = 8300$) $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,187$

TABELUL 2.

1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-alchilsuccinimido)benzamido-5-pirazolone (II)

Nr	R	p.t. (°C)		IR	Colorant azometinic XXV λ_{max} [nm] (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
		II	Compus O-acetilat XXVI		
Ila	-nC ₁₂ H ₂₅	58-60 158-159 [245]	175-178	$\nu_{C=O}$ 1590 1610 1700 ν_{CH_2} 2850 2915	$\lambda_1 = 535$ ($\epsilon = 47.000$) $\lambda_2 = 437$ $\epsilon = 8300$ $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,177$
IId	-nC ₁₈ H ₃₇	56-58 162-163 [245]	198-200		
Ile	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	60-60,5 78-80 [245]	-	$\nu_{C=O}$ 1590 1610 1680 ν_{CH_2} 2850 2920	

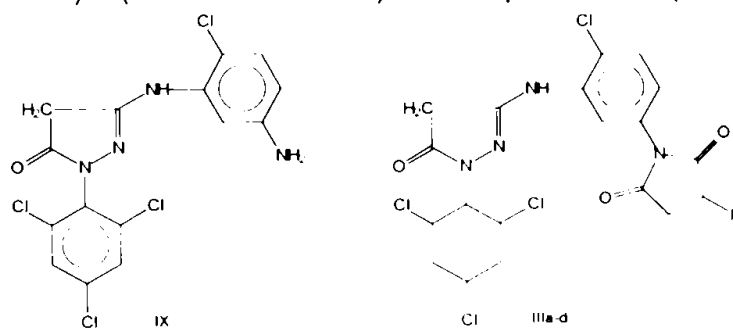
O-Acetil-pirazolonele XXVI separate, nu au mai fost purificate, ci supuse O-dez-acetilării în mediu de NaOH etanolic la cald și precipitare în soluție diluată de HCl.

Caracterizarea produșilor II (a,d,e) s-a realizat prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire și spectroscopie IR, în timp ce intermediarii XXVIa,d au fost caracterizați doar prin puncte de topire și cromatografie în strat subțire. De asemenea compușii II au fost transformați în coloranții azometinici corespunzători (XXVII) prin metoda menționată la cap.3.2.6,rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 2(pag.54). Diferența între valorile punctelor de topire obținute față de cele indicate în literatură este inexplicabilă și nu se poate atribui decât unei greșeli de tipar(compușii IIa și IIId).

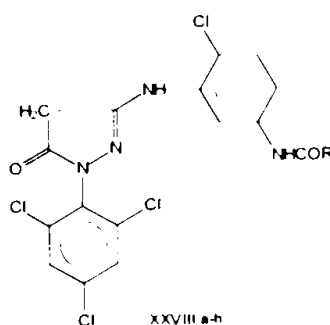
Proprietățile spectroscopice ale coloranților azometinici XXVII derivați din compușii II, sunt modeste(raportul ϵ_2 / ϵ_1 aprox. 18%), fapt care ne-a determinat să nu extindem numărul acestora.

3.3. OBTINEREA DERIVATILOR DE 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-AMINO)ANILINO-5-PIRAZOLONA (IX)

Dintre derivații pirazolonei din titlu (IX) ne-am îndreptat atenția spre obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alchilsuccinimido)anilino-5-pirazolonelor (III) și 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-5-pirazolonelor(XXVIII).



R= a) $-C_2H_5$, (n); b) $-C_{12}H_{25}$, (n); c) $-C_{17}H_{35}$, (n); d) $CH=CHC_2H_5$.



R= a) $-C_2H_5$, (n); b) $-C_2H_5$, (n); c) $-C_2H_5$, (n); d) CH_3O DTPF; e) $(CH_3)_2O$ DTPF
 CH_3C
 f) CH_3C DTPF
 g) NO_2
 h) NO_2
 DTPF= t- C_6H_4 .

Prima etapă în obținerea pirazolonei III și XXVIII a fost găsirea unei metode de preparare a pirazolonei IX, pornind de la materii prime accesibile.

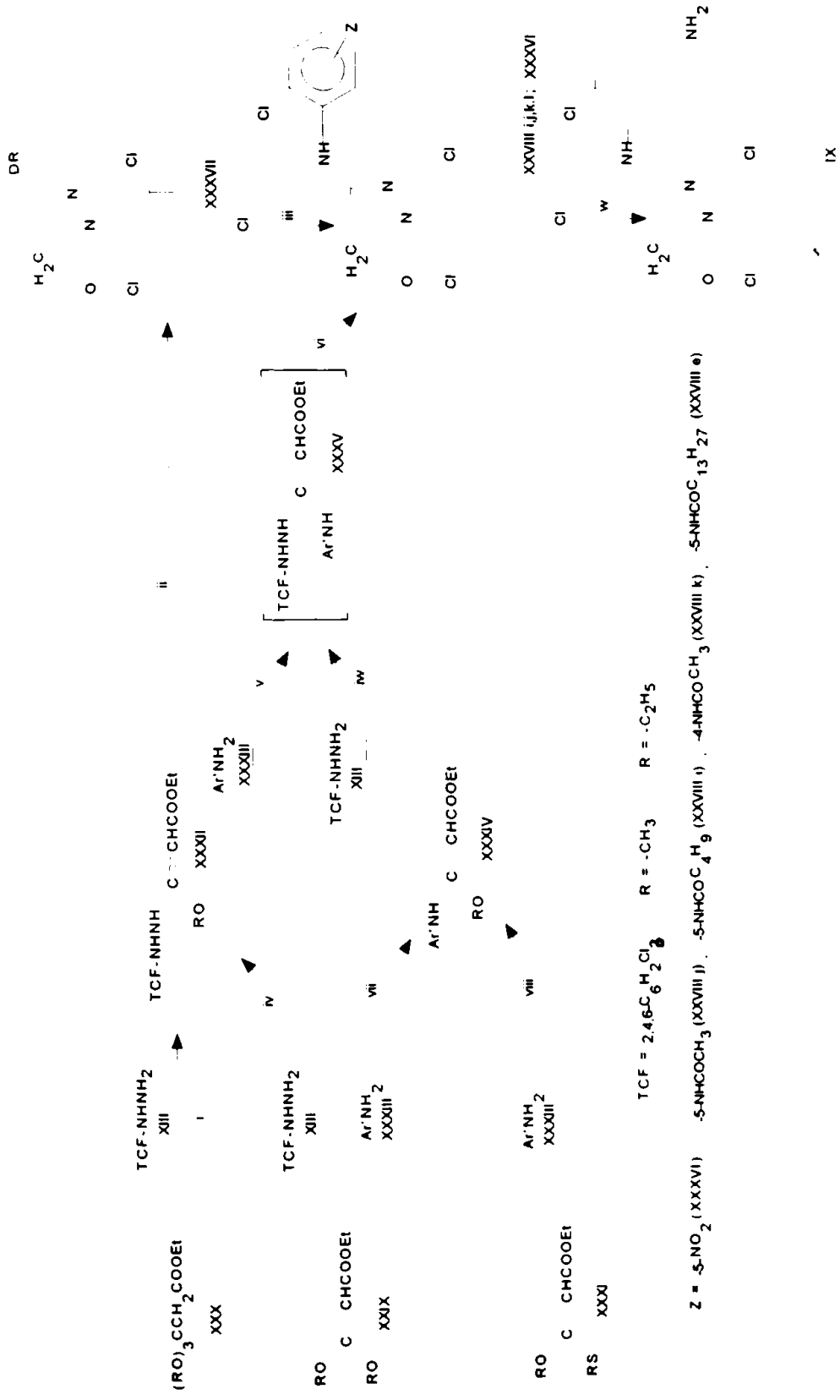


FIGURA 8. Metode de obținere ale 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino-5-pirazolonei) (IX)

3.3.1. METODE DE OBTINERE ALE 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-AMINO)ANILINO-5-PIRAZOLONEI (IX)

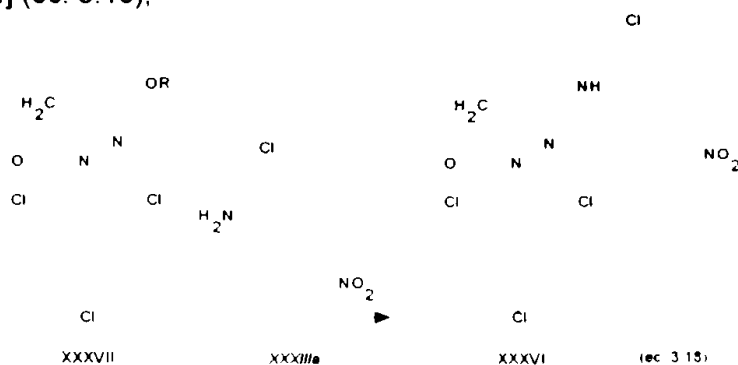
Dintre metodele de obținere ale 1-aryl-3-anilino-5-pirazolonelor, prin sinteza ciclului pirazolonic direct cu substituenții doriți, sau prin grefarea substituentului anilinic pe ciclul pirazolonic preexistent, prezentate în capitolele 2.2.1 și 2.2.2 (ec. 2.5 și fig. 6), pentru obținerea pirazolonei IX literatura de brevete indică următoarele căi de sinteză (figura 8):

A. Grefarea substituentului anilinic pe ciclul pirazolonic preexistent.

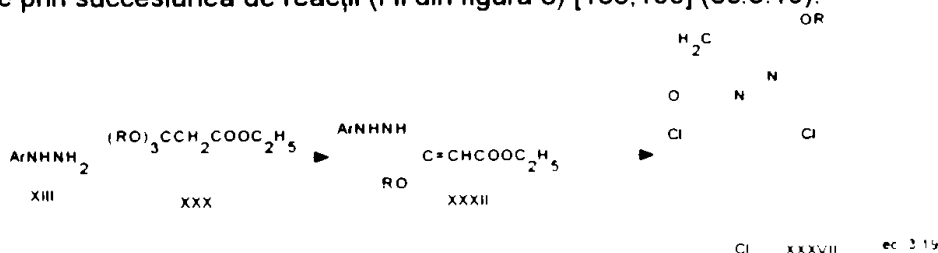
B. Sinteza ciclului pirazolonic având grefați substituenții doriți.

C. Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazolonei (IX) din pirazolonele obținute la punctele A. și B.

A. (iii) Grefarea substituentului anilinic pe ciclul pirazolonic preexistent (XXXVII) [184] (ec. 3.18),



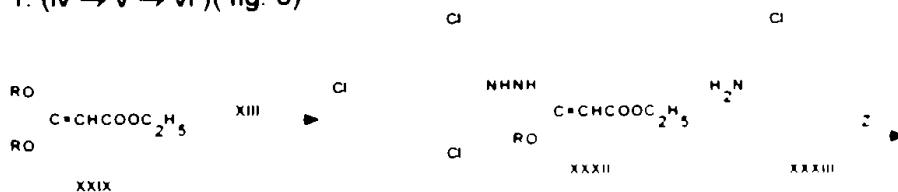
se efectuează la 140-160°C la presiune redusă, timp de 1 oră, în prezența acidului metansulfonic. Nu se precizează randamentul de obținere, ci doar punctul de topire al produsului XXXVI (=289°C). La rândul său, pirazolona XXXVII (R = CH₃) se obține prin succesiunea de reacții (i-ii din figura 8) [185, 190] (ec. 3.19):

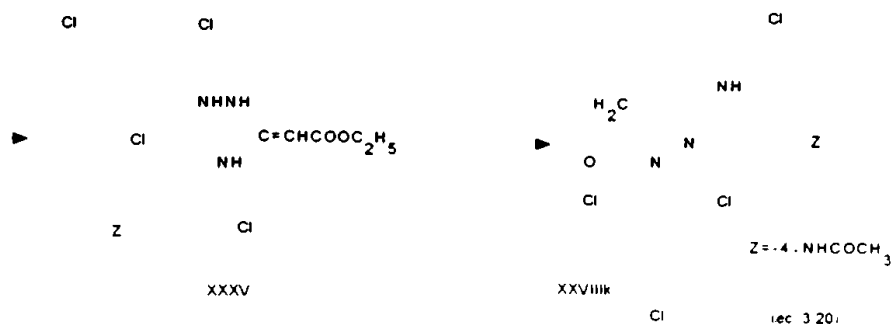


Prin tratarea β, β, β-trimetoxi-propionatului de etil (XXX, R = CH₃), cu 2,4,6-triclorofenilhidrazină (XIII) în alcool metilic, în prezența acidului acetic, timp de 10 minute la reflux, se formează, cu randament de 63%, β-hidrazino-β-metoxi-acrilatul de etil (XXXII, R = CH₃) cu p.t.=70-72°C [190]. Acesta, prin încălzire la reflux, cu hidroxid de sodiu-alcool metilic, se ciclizează la pirazolona XXXVII (R=CH₃) [185].

B. Sinteza ciclului pirazolonic, având grefați substituenții doriți se poate realiza prin următoarele succesiuni de etape de sinteză:

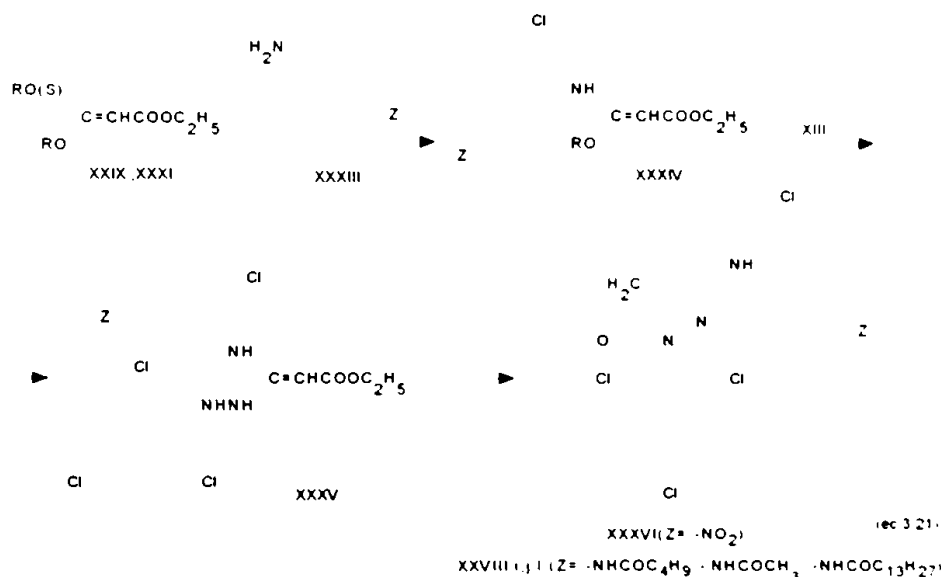
1. (iv → v → vi) (fig. 8)





Prin condensarea β , β -dietoxi-acrilatului de etil (XXIX, R = C₂H₅) cu 2,4,6-triclorofenilhidrazina (XIII) în mediu de metanol, în prezența acidului acetic, la reflux, se formează β -(2,4,6-triclorofenil)- β -etoxi-acrilatul de etil (XXXII, R = C₂H₅) [190] (care se poate obține și conform ec. 3.19). Acesta reacționează cu anilinele substituie XXXIII în mediu de acid acetic, timp de 3 ore la reflux, formând, prin intermediul amidrazonei disubstituite XXXV, pirazolona XXVIIIk [190]. Randamentul acestei variante este cuprins între 30-80% (față de hidrazina XIII), în funcție de izolarea sau nu a intermediarilor XXXII și XXXV.

2. [vii (viii) → iw → vi; fig. 8]

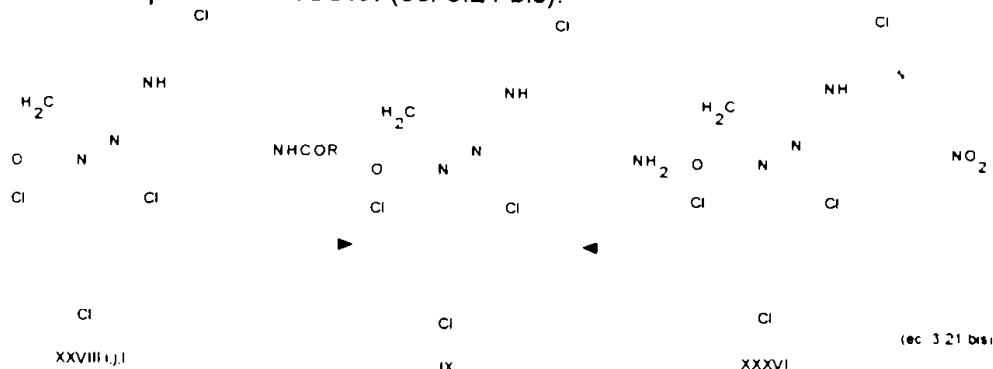


Prin condensarea β , β -dietoxi-acrilatului de etil (XXIX, R = C₂H₅) sau a β -etoxi- β -etilacrilatului de etil (XXXI, R = C₂H₅) cu anilina disubstituită XXXIIIc, prin încălzirea timp de 3 ore la 100°C [194], sau la 130-150°C [184], se formează β -anilino- β -etoxi-acrilatul de etil (XXXIV), care se izolează [184], sau nu se izolează [194]. Prin tratarea acestuia cu 2,4,6-triclorofenilhidrazina (XIII), în prezența fenolului, timp de 8 ore la 100°C / 25-30 mm Hg, se formează amidazona disubstituită XXXV, care, fără a fi izolată, este ciclizată cu NaOH metanolic la reflux, cu formarea pirazolonei XXVIIIk (Z = 5-NHCOC₄H₉) [196].

Condensarea intermediarului XXXIV cu 2,4,6-triclorofenilhidrazina (XIII), se mai efectuează în mediu alcoolic la reflux (1 oră), urmată de ciclizarea amidrazonei disubstituite XXXV, neizolate, cu etoxid de sodiu la reflux (10 minute). Pirazolona XXXVI (Z = 4 sau 5-NO₂) se separă prin precipitare în acid acetic diluat [194].

De asemenea, prin condensarea β,β -dietoxi-acrilatului de etil (XXIX, $R=C_2H_5$) cu anilina disubstituită XXXIII d ($Z = 5-NHCOC_{13}H_{27}$) la $130-150^\circ C$, urmată de condensarea intermediarului XXXIV, cu 2,4,6-triclorofenilhidrazina (XIII) în acid acetic, la reflux, se formează, prin ciclizarea amidrazonei disubstituite XXXV, neizolate, pirazolona XXVIII-l ($Z = -NHCOC_{13}H_{27}$) cu p.t. = $115-118^\circ C$ [184].

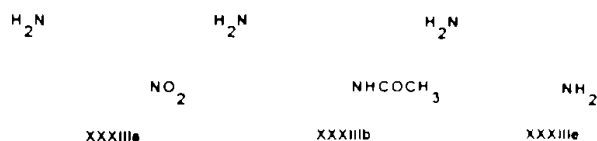
C.(w) Obținerea 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)-anilino-5-pirazolonei (IX) se poate realiza fie prin hidroliza menajantă a pirazolonei XXXVI, fie prin reducerea pirazolonei XXXVI (ec. 3.21 bis).



Dintre aceste două variante, literatura menționează doar reducerea nitro-derivatului XXXVI cu Fe în alcool metilic, cu acid acetic-apă, fără nici un fel de detalii experimentale [184].

3.3.2. ALEGEREA METODEI DE OBTINERE PENTRU 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-AMINO)ANILINO-PIRAZOLONA (IX)

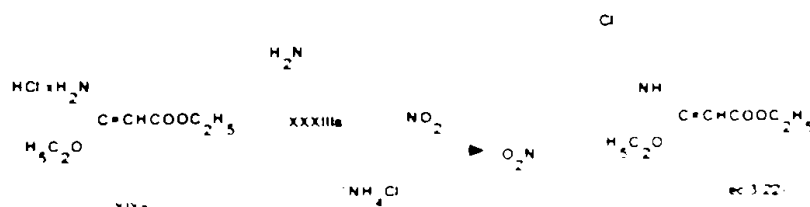
Obținerea pirazolonei IX, folosind anilina XXXIIIe, nu este posibilă, indiferent

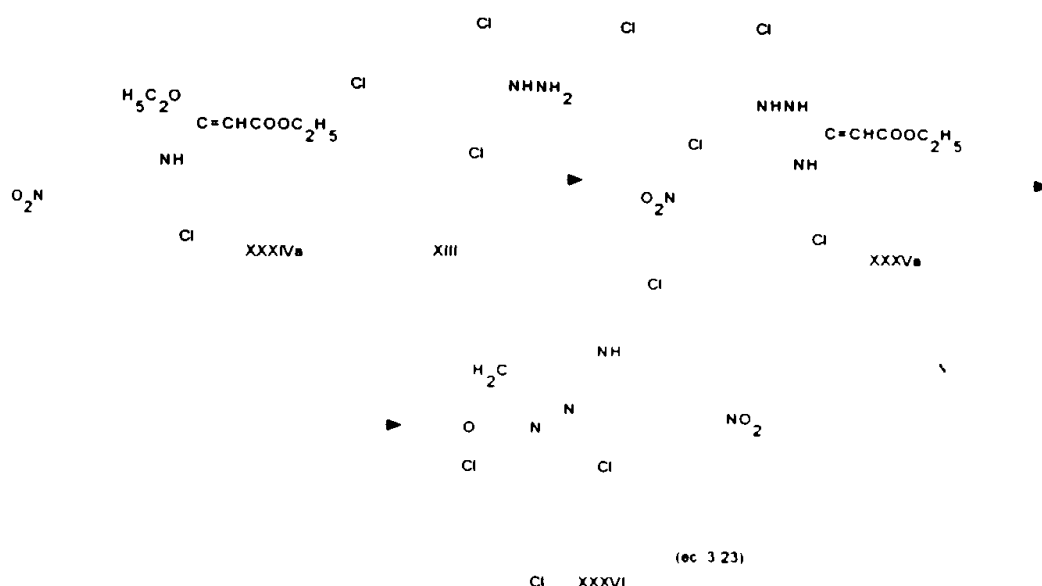


care ar fi metoda de sinteză aleasă, deoarece se obțin amestecuri de izomeri, practic imposibil de separat. Dintre anilinele XXXIIIa și XXXIIIb am optat pentru folosirea 2-cloro-5-nitro-anilinei (XXXIIIa) datorită accesibilității sale

Dintre variantele de sinteză ale pirazolonei IX, găsite în literatura de brevete și prezentate în figura 8, nici una nu este acceptabilă pentru aplicare industrială, din cauza temperaturilor înalte necesare (etapa iii: $140-160^\circ C$; etapa vii: 3 ore la $100^\circ C$; etapa viii: $130-150^\circ C$; etapa v: 3 ore la $120^\circ C$) sau din cauza inaccesibilității materiilor prime necesare: ortoesterul XXX, respectiv acrilatului XXIX și XXXI.

Din aceste cauze am încercat să aplicăm, pentru obținerea pirazolonei IX, o variantă de sinteză prezentată în literatura de brevete pentru obținerea altor pirazolone (capitolul 2.2.2., fig.6; succesiunea de reacții: LXV \rightarrow LXII \rightarrow LXI \rightarrow LX) și anume, succesiunea de reacții prezentate în ec. 3.22 și 3.23.





Pentru a asigura condiții de temperatură cât mai menajante în toate etapele de sinteză (ec. 3.22, 3.23) am folosit ca mediu de reacție alcoolul metilic. Deoarece datele de literatură nu oferă nici o caracteristică pentru intermediarii XXXIVa și XXXVa și deoarece purificarea acestora s-a dovedit a fi deosebit de dificilă, am reușit, după numeroase încercări experimentale, să obținem pirazolona XXXVI fără izolarea intermediarilor menționați [248]. Caracteristicile acestora sunt identice cu cele prezentate în literatură [184], iar după reducerea grupei nitro, folosind metoda expusă anterior [184], am reușit obținerea pirazolonei IX cu caracteristici identice cu o mostră comercială.

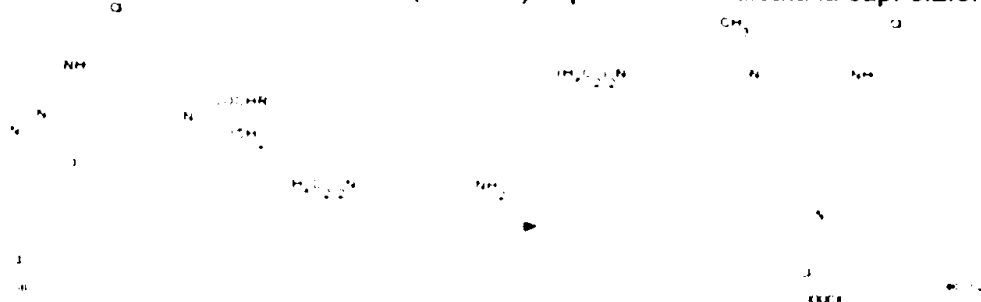
Ulterior, în literatură [249] a apărut o variantă de sinteză foarte asemănătoare cu cea realizată de noi și prezentată în ecuațiile 3.22-3.23, care de asemenea nu purifică intermediarii XXXIVa și XXXVa și care folosește ca mediu de lucru alcoolul etilic, dar efectuează ciclizarea intermediarului XXXVa în acid acetic la reflux.

3.3.3 OBTINEREA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-ALCHIL-SUCCINIMIDO)-ANILINO-5-PIRAZOLONELOR (III)



Dintre compușii cu formula III, literatura menționează derivații IIIa ($R=C_{12}H_{25}$) [62, 251], IIIe ($R=C_{18}H_{37}$) [250] și IIIId ($R=-CH=CH-C_{16}H_{33}$) [251] fără a prezenta caracteristici fizico-chimice sau metode de obținere. Noi am realizat sinteza unei serii de compuși cu formula III, folosind o metodă originală [252], caracterizată prin aceea că realizează condensarea pirazolonei IX cu anhidridele alchilsuccinice (VIIIa-e) în mediu de solvent organic, nemiscibil cu apa (CCl_4), în prezența acidului acetic, la reflux, urmată de ciclizarea intermediarilor XXXVIII, neizolați, cu H_2SO_4 conc. la $60^\circ C$. Puritatea produșilor a fost determinată cromatografic, iar în unele cazuri prin transmitanța la 410 și 500 nm a unei soluții cu concentrația de 2% în acetat de etil. (Cerința de calitate pentru formatorii de culoare utilizați în fabricarea materialelor

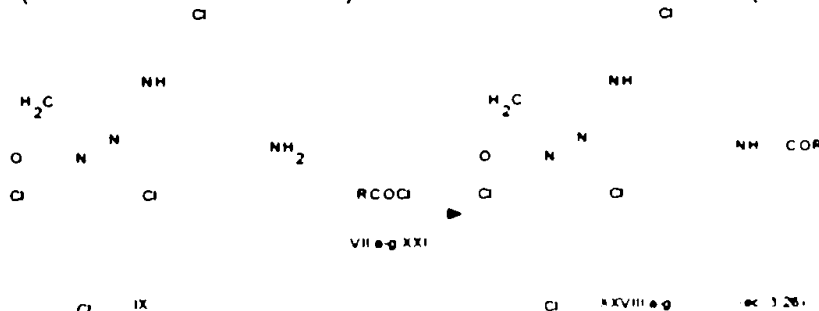
fotosensibile color este ca transmitanța acestei soluții să fie de peste 80% la 410 nm și peste 95% la 500 nm). De asemenea, produșii de forma III sintetizați au fost caracterizați prin spectroscopie IR, analiză elementară și transformare în coloranți azometinici corespunzători XXXIX (ec. 3.25) după metoda indicată la cap. 3.2.6.



La coloranții obținuți (XXXIXa,c,f) se constată o scădere a coeficientului molar de extincție (ϵ) cu creșterea catenei antidifuzie (R) și înrăutățirea purității spectrale (creșterea ponderii absorbției secundare față de absorbția principală: ϵ_2/ϵ_1). De asemenea se constată îmbunătățirea proprietăților de aplicare în emulsia fotografică, (reflectată prin scăderea punctului de topire, proprietate strâns legată de creșterea solubilității în solvenții utilizați la introducerea în emulsie) cu creșterea catenei antidifuzie.

Aceste proprietăți contrarii, ne-au determinat să preparăm [prin sinteză, utilizând un amestec de anhidride alchilsuccinice (VIIIa, R = C₁₂H₂₅ și VIIIb, R = C₁₄H₂₉ în raport de aprox.75:25%)] un amestec de pirazolone IIIa + IIIb care să prezinte proprietățile spectroscopice ale pirazolonei IIIa și datorită efectului de impuritate al pirazolonei IIIb să prezinte proprietăți mai bune la aplicare în emulsia fotografică; rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3(pag.61).

3.3.4. OBTINEREA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-ACILAMINO)ANILINO-5-PIRAZOLONELOR (XXVIII)



Literatura de brevete descrie acilarea pirazolonei IX cu clorură de miristoil sau cu alte cloruri acide complexe, în mediu de acid acetic în prezența acetatului de sodiu anhidru, urmată de precipitare cu apă și recristalizare [184, 185].

Procedeul elaborat de noi [154], realizează acilarea pirazolonei IX cu halogenurile de acil VIIa-g și XXI în mediu de acetat de etil, în prezența N,N-dimetil-anilinei, la reflux, timp de 45 minute, urmată de filtrarea suspensiei sau spălarea soluției cu apă, acid clorhidric 15%, apă și uscare cu Na₂SO₄ anhidru. După filtrare și îndepărtarea acetatului de etil la presiune redusă, pirazolonele XXVII se recristalizează din solvenți potriviți.

Pirazolonele XXVIIIa-g au fost caracterizate prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire, transmitanța unei soluții de 2% în acetat de etil la 410 și 500 nm, spectroscopie IR, analiză elementară și transformare în coloranți azometinici corespunzători (ec. 3.27) conform metodei prezentate în cap. 3.26, rezultatele fiind prezentate în tab. 4(pag.62).

TABELUL 3.
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alkilsuccinimido)anilino-5-pirazolone (III)

Nr	R	η (%)	p.t. [°C]	IR [cm ⁻¹]	Analiza elementară		Colorant XXXIX $\lambda_{\max}(\epsilon)$ (acetat de etil)
					teoretic	găsit	
IIIa	-nC ₁₂ H ₂₅	87	177-178 (EtOH)	$\nu_{C=O}$ 1700 1710 ν_{CH_2} 2850 2920	C 56,89 H 5,54 N 8,56	56,29 5,86 7,86	λ_1 531,3 ($\epsilon=57.900$) λ_2 429,2 ($\epsilon=7000$) $\epsilon_2/\epsilon_1=0,12$
IIIb	-nC ₁₄ H ₂₉	84	154-155 (CH ₃ CN)	$\nu_{C=O}$ 1705 1720 ν_{CH_2} 2855 2920			
IIIc	-nC ₁₆ H ₃₃	80	143-146 (brut)				
IIIe	-nC ₁₈ H ₃₇	85	129-130 (EtOH)	$\nu_{C=O}$ 1695 1705 ν_{CH_2} 2840 2900	C 60,17 H 6,55 N 7,53	61,22 6,49 7,85	λ_1 531,9 ($\epsilon=37.800$) λ_2 429,5 ($\epsilon=6000$) $\epsilon_2/\epsilon_1=0,16$
IIIf	-C ₁₂ H ₂₃ (Δ 1,2)	40	166-168 (brut)	$\nu_{C=O}$ 1720 1730 $\nu_{C=C}$ 1695 ν_{CH} 2960 ν_{CH_2} 2860 2930			λ_1 533,6 ($\epsilon=49.000$) λ_2 429,5 ($\epsilon=5800$) $\epsilon_2/\epsilon_1=0,12$
IIIab	-nC ₁₂ H ₂₅ amestec cu -nC ₁₄ H ₂₉	45	168-168,5	$\nu_{C=O}$ 1720 1730 ν_{CH_2} 2860 2930			

TABELUL 4. 1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-5-pirazolone

Nr	R	η [%]	p.t. [°C]	IR [cm ⁻¹]	Analiza elementară		Colorant azometinic $\lambda_{\max}(\epsilon)$ [nm] (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
					teoretic	găsit	
XXVIII a	-C ₁₇ H ₃₅	82	101-102 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1680 1725 ν_{C-N} : 2860 2930	C 59,11 H 6,61 N 8,36	59,56 6,83 8,69	$\lambda_1=532(51.700)$ $\lambda_2=440(6200)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,12$
XXVIII b	-C ₁₁ H ₂₃	75	97-100 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1670 1720 ν_{C-N} : 2850 2920	C 55,30 H 5,50 N 9,55	54,68 5,59 9,43	$\lambda_1=534(66100)$ $\lambda_2=439,7(7900)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,12$
XXVIII c	-C ₁₅ H ₃₁	78	91-94 85-87 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1680 1720 ν_{C-N} : 2850 2920			$\lambda_1=535(42500)$ $\lambda_2=430(5200)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,122$
XXVIII d		88	230-231 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1695 1720 ν_{C-N} : 2970 ν_{C-N} : 2880 2910	C 58,42 H 5,35 N 8,26	58,19 5,52 8,28	$\lambda_1=534(42700)$ $\lambda_2=429(4100)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,096$
XXVIII e		67	205- 205,5 (EtOH) 166-168 [253]	$\nu_{C=O}$: 1680 1720 ν_{C-N} : 2970 ν_{C-N} : 2970 2910	C 59,50 H 5,71 N 7,93	59,45 5,97 7,70	$\lambda_1=533(43200)$ $\lambda_2=429(4600)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,106$
XXVII f		71	204-205 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1680 1720 ν_{C-N} : 2970 ν_{C-N} : 2870 2910	C 59,50 H 5,71 N 7,93	61,16 5,66 8,28	$\lambda_1=536(53200)$ $\lambda_2=428(5900)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,11$
XXVIII h		75	242-243 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1680 1720 ν_{C-N} : 2860 2920	C 55,13 H 3,08 N 9,52	54,16 3,11 -	$\lambda_1=533(28700)$ $\lambda_2=428,5(3800)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,132$
XXV g		76	216- 216,5 (EtOH)	$\nu_{C=O}$: 1705 1720	C 47,76 H 2,42 N 12,94	48,11 2,55 12,37	$\lambda_1=537(41700)$ $\lambda_2=430(4400)$ $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0,106$

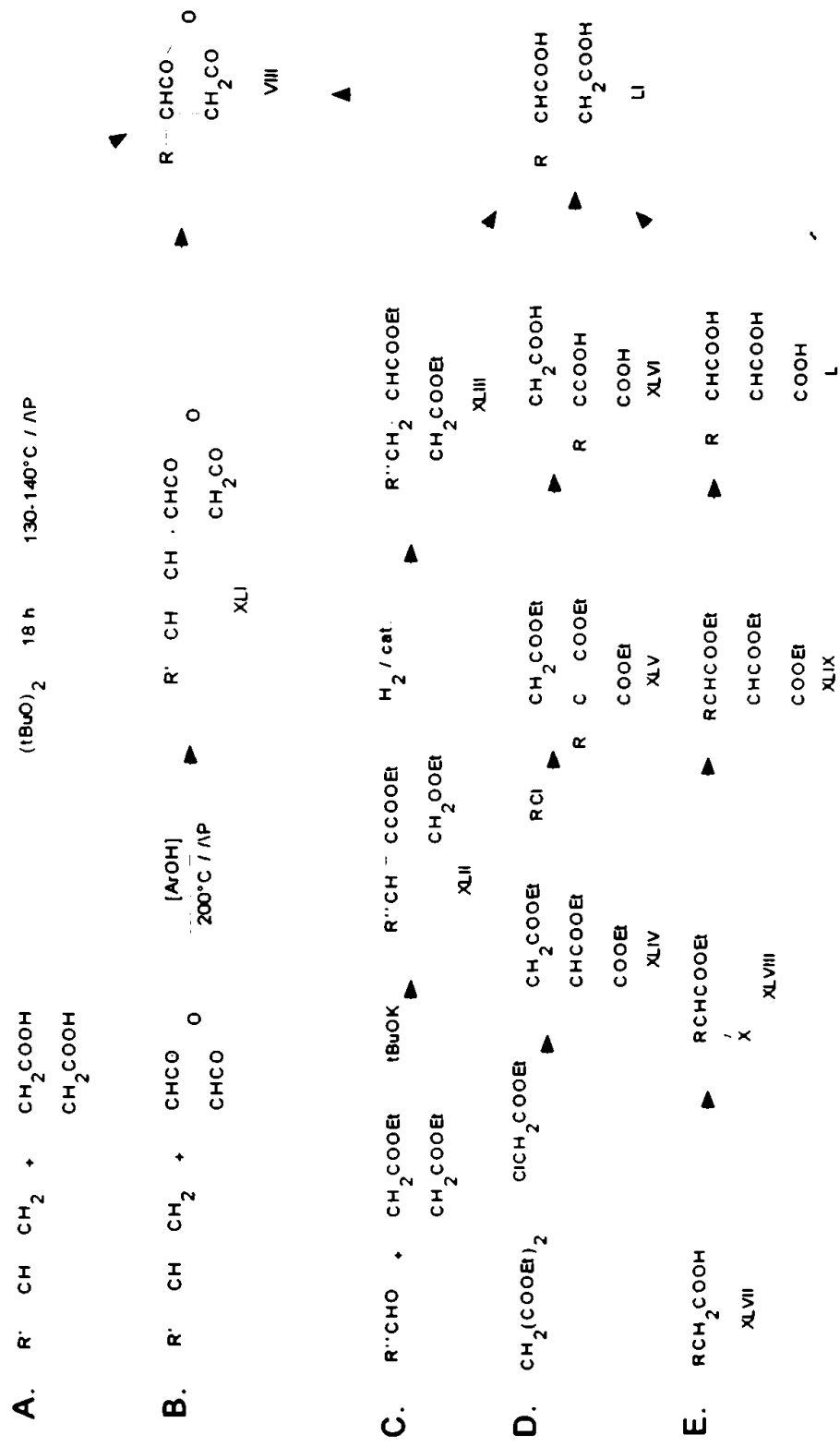
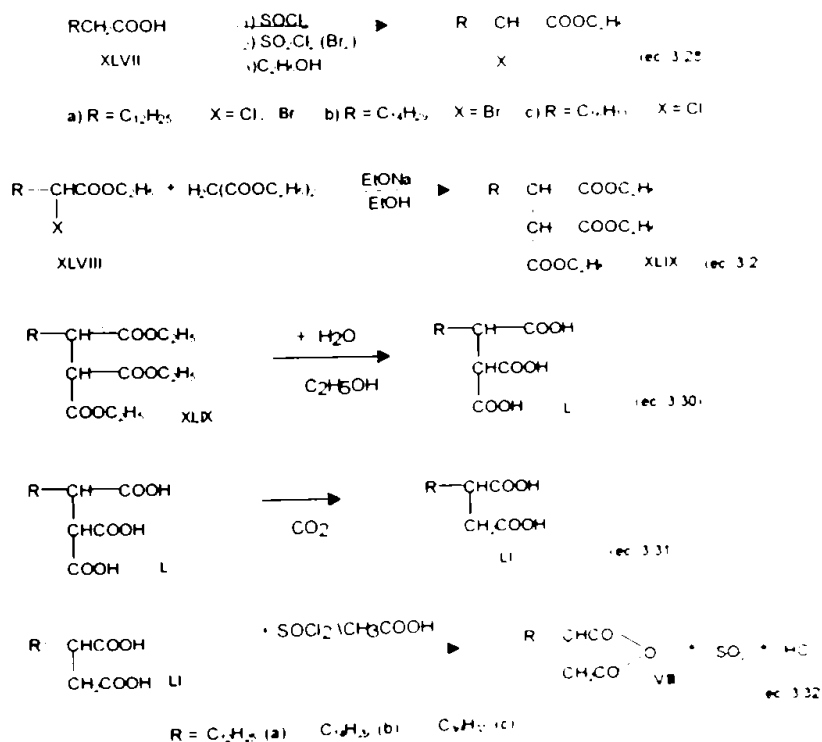


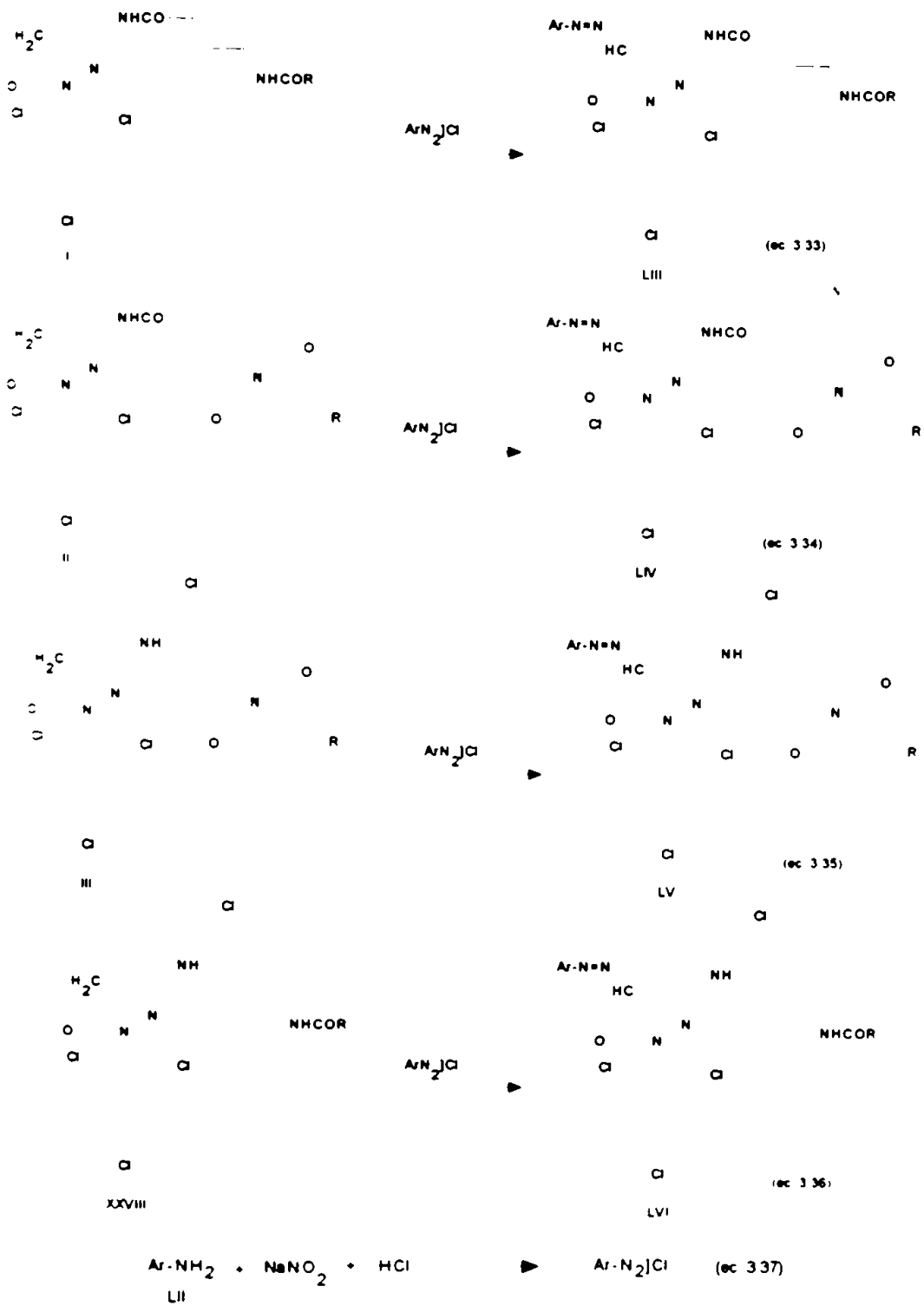
FIGURA 9. Posibilități de obținere ale anhidridelor acizilor alchil succinici (VIII)

distilare în vid a intermediarilor XLIV și XLV (temperaturi de fierbere 115-160 / 3mm Hg, respectiv 180- 220°C / 4 mm Hg).

Metoda de obținere a anhidridelor alchil-succinice elaborată de noi [258], considerăm că elimină majoritatea dezavantajelor prezentate de metodele de la punctele A -D, prin aceea că realizează succesiunea de reacții (pct. E.) XLVIII → XLIX → L → LI → VIII într-o singură etapă de sinteză, obținând anhidridele alchil-succinice VIII în stare pură, printr-o singură recristalizare. Materiile prime necesare sintezei, esterii etilici ai acizilor carboxilici α -halogenați (XLVIII) au fost obținuți, conform indicațiilor din literatură [260], cu randamente de peste 95%, din acizii alifatici C₁₄-C₁₈ (XLVII), prin tratare succesivă cu SOCl₂, SO₂Cl₂ (Br₂) și alcool etilic absolut, fără purificarea prin distilare în vid (ec. 3.28).

Condensarea esterilor etilici ai acizilor carboxilici α -halogenați (XLVIII) cu esterul dietilmalonic s-a efectuat în mediu de alcool etilic absolut, în prezența etoxidului de sodiu (ec. 3.29), folosind un exces molar de ester malonic de 10-20%, pentru a asigura consumarea întregii cantități de compus halogenat (XLVIII). Hidroliza alchil-triesterilor XLIX s-a efectuat, fără separarea acestora, prin încălzirea amestecului de reacție cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu la reflux, concomitent cu distilarea alcoolului etilic (ec. 3.30). Acizii tricarboxilici (L) separați sub formă de ulei, la acidularea soluției alcaline, se extrag cu xilen și sunt decarboxiați concomitent cu distilarea xilenului (ec. 3.31) la sec. Reziduiul distilării, format din acizii alchil succinici (LI) este transformat în anhidridele VIII prin refluxarea soluției lor benzenice, cu SOCl₂ în prezența acidului acetic (ec. 3.32). Purificarea anhidridelor alchil succinice VIII se face după îndepărtarea la sec a solventilor, din benzină de extracție. Anhidridele alchil succinice VIII obținute, au fost caracterizate prin puncte de topire și spectroscopie IR (comparație cu etalonul în cazul VIIIa, R = C₁₂H₂₅). rezultatele fiind prezentate în tabelul 5 (pag.65).

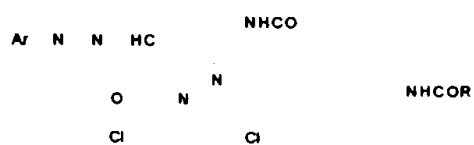




O parte din anilinele LII utilizate, au fost obținute de noi, conform indicațiilor din literatură, după cum va fi prezentat în descrierea părții experimentale.

Purificarea coloranților azoici obținuți s-a efectuat, dacă a fost necesar, din alcool etilic sau acetat de etil-benzină de extracție, iar verificarea purității s-a realizat prin cromatografie în strat subțire (suport: silicagel; eluent = benzen : metanol = 7 : 3 sau benzen : acetat de etil = 1 : 1) domeniul vizibil, rezultatele fiind prezentate în tabelele 6-9 (pag.67-71).

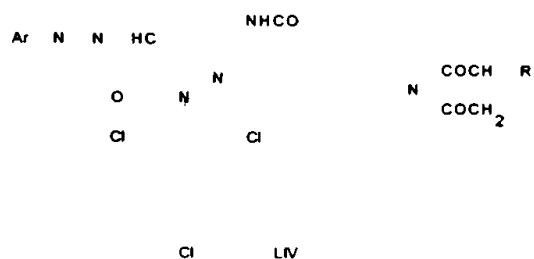
TABELUL 6.
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-acilamino)benzamamido-4-arilazo-5-pirazolone



Nr	R	Ar	λ_{\max} (nm) (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
LIIla	CH ₂ O C ₅ H ₁₁	H ₃ C-CO-NH	437,0
LIIlb	CH ₂ O C ₅ H ₁₁	H ₃ C ₂ O	435,0
LIIlc	CH ₂ O C ₅ H ₁₁	H ₃ C OH	454,5
LIIld	CH ₂ O C ₅ H ₁₁	H ₃ CO Cl	434,0
LIIle	CH ₂ O C ₅ H ₁₁	OH	453,5
LIIlf	CH ₂ O C ₅ H ₁₁	(H ₃ C ₂) ₂ N CH ₃	525,0
LIIlg	(CH ₂) ₃ O C ₅ H ₁₁	H ₃ C-CO-NH	437,0
LIIlh	(CH ₂) ₃ O C ₅ H ₁₁	H ₃ C ₂ O	436,0
LIIli	(CH ₂) ₃ O C ₅ H ₁₁	H ₃ CO	440,0

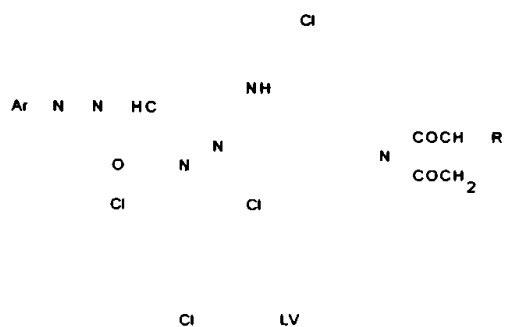
TABELUL 7.

1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-alkilsuccinimido)benzamido-4-arilazo-5-pirazolone (LIV)



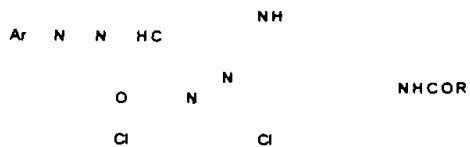
Nr	R	Ar	λ_{\max} (nm) (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
LIVa	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	H ₃ C-C(=O)NH	438
LIVb	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	H ₃ C ₂ O	436
LIVc	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	H ₃ CO	440
LIVd	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	HO	440
LIVe	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	OC ₁₁ H ₂₃	448
LIVf	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	H ₃ C-C(=O)NH	437
LIVg	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	H ₃ CO	440
LIVh	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	H ₃ C ₂ O	437

TABELUL 8.
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alcilsuccinimido)anilino-4-arilazo-5-pirazolone (LV)



Nr	R	Ar	λ_{\max} (nm) (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
LVa	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	(H ₅ C ₂) ₂ N	500,0
LVb	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	H ₃ C-C(=O)NH	427,0
LVc	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	H ₅ C ₂ O	425,5
LVd	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	(H ₅ C ₂) ₂ N	515,5
LVe	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	Cl H ₃ C OH	431,0
LVf	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	Cl H ₃ C OH	427,5
LVg	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	OH OCH ₃	421,0
LVh	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	HO	424,0 434 (CH ₃ OH) [261]
LVi	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	H ₃ C	406,5
LVj	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	OH	422,0
LVk	-CH=CH-C ₁₆ H ₃₃	Cl H ₃ CO	424,0
LVI	-C ₁₈ H ₃₇ (n)	H ₃ C-C(=O)NH	427,0

TABELUL 9.
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-4-arilazo-5-pirazolone (LVI)



Cl LVI

Nr	R	Ar	λ_{max} (nm) (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
LVIa	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C-C(=O)NH	425
LVIb	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₅ C ₂ O	427
LVIc	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C	427
LVI d	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C OH	415
LVIe	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C CH ₃	412
LVI f	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ CO Cl OCH ₃	441
LVI g	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₅ C ₂ O OCH ₃	440
LVI h	-C ₁₇ H ₃₅ (n)		416
LVI i	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C Cl NO ₂	427
LVI j	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C OH	426,5
LVI k	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	H ₃ C OH	423

Continuare tabel 9.

Nr	R	Ar	λ_{\max} (nm) (CH ₃ COOC ₂ H ₅)
LVII	-C ₁₇ H ₃₅ (n)		410
LVIIm	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array}$	420
LVIIn	-C ₁₇ H ₃₅ (n)		407
LVIo	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	435
LVIp	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{CONH}$	425
LVIr	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	427
LVIIs	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH}$	427
LVIIt	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$	417
LVIu	-C ₁₇ H ₃₅ (n)	$\text{n}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{CONH}$	427
LVIv	-C ₁₅ H ₃₁ (n)	CH_3CONH	427
LVIx	-C ₁₅ H ₃₁ (n)	HO	427 430 (CH ₃ OH) [261]
LVIz	$\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2\text{O} \quad \text{IC}_5\text{H}_{11} \\ \text{H}_{11}\text{C}_5' \end{array}$	CH_3CONH	427
LVIw	$\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2\text{O} \quad \text{IC}_5\text{H}_{11} \\ \text{H}_{11}\text{C}_5' \end{array}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}$	427

3.6. CONCLUZII ASUPRA OBTINERII FORMATORILOR DE CULOARE PIRAZOLONICI

În conformitate cu obiectivele urmărite, prezentate în capitolul 3.1: .

A. s-a realizat obținerea prin procedee originale, folosind materii prime accesibile, a intermediarilor necesari fabricării a trei formatori de culoare pirazolonici, prevăzuți în licența de fabricație a unor materiale fotosensibile color.

- B. 2,4,6-tricloranilina [233]
 2,4,6-triclorofenilhidrazina [240]
 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolona [242]
 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazolona [248]
 anhidridele alchil succinice [258]

B. s-a realizat sinteza, prin procedee originale, a unui număr de 20 formatori de culoare pirazolonici [154,247,252], și a unui număr de 53 formatori de culoare pirazolonici colorați [189].

Formatorii de culoare pirazolonici sintetizați, conduc la coloranți azometinici magenta cu absorbția principală situată între 531-537 nm (530 nm cazul ideal) și o absorbție secundară între 428-440 nm.

Raportul dintre coeficientii molari de extincție ai absorbției secundare(ϵ_2) și ai absorbției principale(ϵ_1) ai coloranților azometinici derivați din pirazolone, au următoarele valori:

$\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,18 - 0,21$ pentru 1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-acilamino)benzamido-5-pirazolone [243]

$\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,177$ pentru 1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(alchilsuccinimido)benzamido-5-pirazolone [247]

$\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,12-0,16$ pentru 1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alchil-succinimido)-anilino-5-pirazolone [252]

$\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,096-0,132$ pentru 1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-5-pirazolone [154]

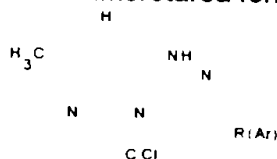
Coloranții azometinici derivați din 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)-anilino-5-pirazolone prezintă proprietățile spectroscopice cele mai bune.

Dintre compușii aparținând acestei clase, în urma efectuării unor teste specifice, a fost selectat unul singur pentru utilizare la fabricarea hârtiei fotosensibile color AZO.

Formatorii de culoare magenta colorați (pigmenți azoici) au fost sintetizați printr-un procedeu original [189]și prezintă un maxim de absorbție în domeniul vizibil, situat, la majoritatea dintre ei, între 420-440 nm, în funcție de substituenții prezenți în cele două componente de cuplare. Dintre aceștia, au fost selectați pentru testare, coloranții azoici cu maximele de absorbție situate între 425-437 nm; în urma testelor specifice a fost selectat un colorant cu $\lambda_{max.} = 434$ nm, utilizat la fabricarea filmului negativ color AZO.

3.7. OBTINEREA FORMATORILOR DE CULOARE DIN CLASA 1H-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR-3-SUBSTITUIȚI

NOTA: Incepând cu cap. 3.7 numerotarea formulelor se continuă cu (C).



Dintre 1-H-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii-3,6-disubstituiți (LXXXIII cap. 2.3) ne-am îndreptat atenția asupra 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-substituiți (C, Cl) pentru obținerea cărora se utilizează, în funcție de natura substituentului din poziția 3, două căi de sinteză (figura 10). Aceste două căi de sinteză sunt descrise detaliat în literatură [202] pentru substituenți: R = -C₆H₁₃; Ar = C₆H₅-, o(p)-H₃C-C₆H₄-, o(p)ClC₆H₄-, 2,6-C₆H₃Cl₂-, o(p)O₂H-C₆H₄-, în timp ce, în cazul substituenților R și Ar cu structuri complexe (prezentate detaliat în cap. 2.3), literatura de brevete face doar referire la aceste două căi de sinteză, fără a prezenta detalii de sinteză sau caracteristici ale compușilor revendicați.

Astfel pentru obținerea pirazolo-triazolului(C) cu substituentul R = -C₆H₁₃, 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolul (CII) se acilează cu clorura acidului heptanoic (C₆H₁₃COCl), iar 1H-3-metil-4-etoxi-carbonil-5-heptanoilhidrazino-pirazolul (CIIIa) format, se ciclizează cu POCl₃ la 1H-3-hexil-6-metil-7-etoxicarbonil- - pirazolo-[3,2-c]-s-triazol (CVa). Acesta (CVa), se poate transforma în 1H-3-hexil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol (Ca), prin hidroliză la 1H-3-hexil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol(CVIIa), urmată de decarboxilare, sau direct, prin hidroliză cu decarboxilare. Această ultimă variantă este indicată în literatură [209] pentru compuși în care gruparea metil este înlocuită cu grupări alchil superior (C₁₁ și C₁₅).

Pentru obținerea pirazolo-triazolilor(CI) cu substituenți aril(Ar), hidrazino-pirazolul CII reacționează cu benzaldehide substituite, formând 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolii (CIV), care prin acțiunea bromului în mediu de acid acetic, în prezența acetatului de sodiu anhidru se ciclizează la 1H-3-aril-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (CV).

Aceștia se transformă în 1H-aril-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii (CI) prin hidroliză la 1H-3-aril-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (CVIII) urmată de decarboxilare, sau direct, prin hidroliză cu decarboxilare.

Scopul lucrărilor noastre l-a constituit obținerea unor pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (C,Cl) care să conducă la coloranți azometinici (CIX,CX) cu caracteristici spectroscopice superioare celor ale coloranților azometinici pirazolonici (XXV, XXVII, XXXIX, XL) obținuți anterior, precum și stabilirea condițiilor de sinteză pentru obținerea compușilor C,Cl care să conțină substituenți R și Ar compatibili cu emulsia fotografică.

Obținerea compușilor pirazolo-triazolici 3-alkil-substituiți (C) este prezentată în cap. 3.7.3, iar a celor 3-aril-substituiți (CI) în cap. 3.7.4.

3.7.1. OBTINEREA

1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CII)

Pentru obținerea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului literatura prezintă două metode de sinteză (figura 11) [227,228]

A. (i → ii → iii → iv; figura 11)

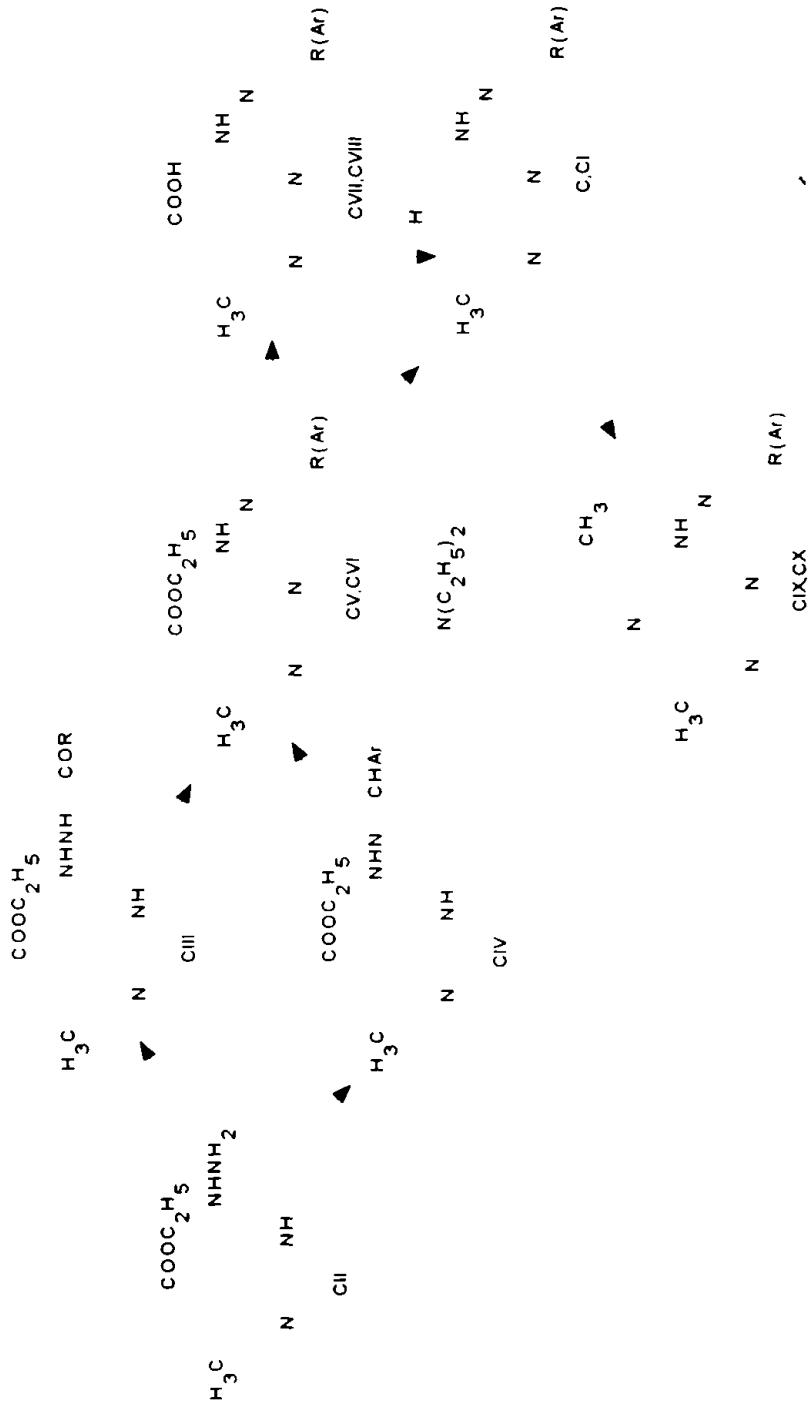


FIGURA 10. Posibilități de sinteză ale 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-alcil (aril)-substituiți C (CI)

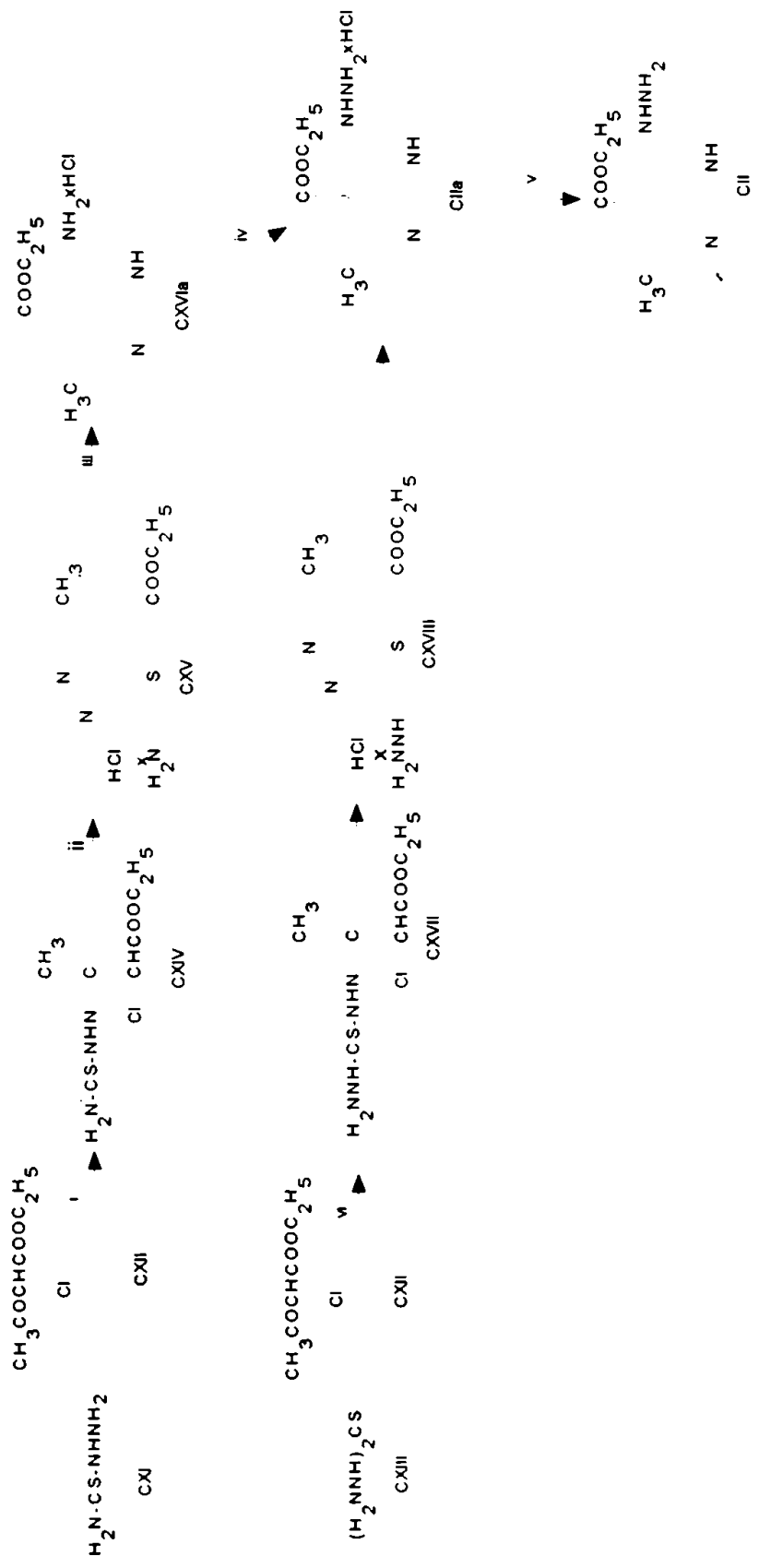
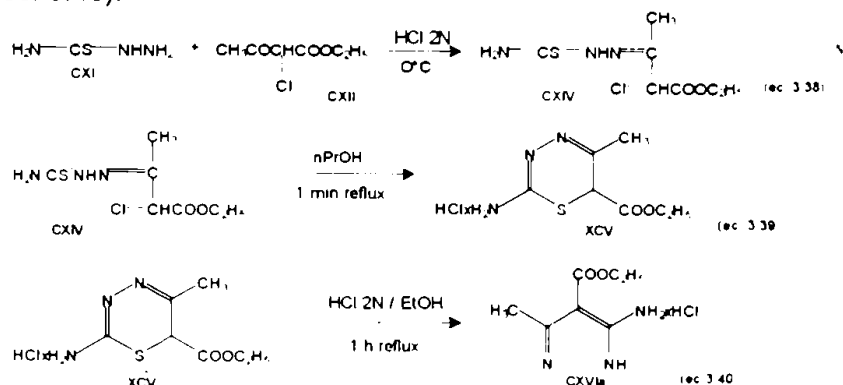
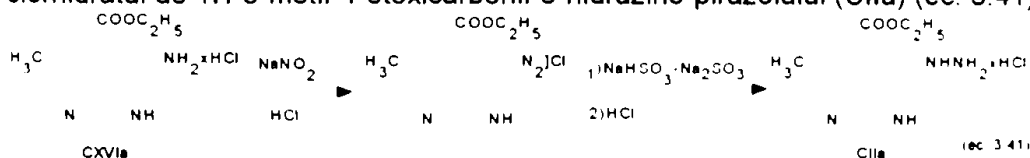


FIGURA 11. Posibilități de sinteză ale 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CII)

Prin condensarea tiosemicarbazidei (CXI) cu α -cloroacetilacetat de etil (CXII) în mediu de HCl 2N la 0°C (i) se obține, cu randament cantitativ tiosemicarbazona α -cloro-acetilacetatului de etil (CXIV) (ec. 3.38). Aceasta, prin introducere în alcool propilic preîncălzit la 70°C, încălzirea soluției rezultate până la reflux, răcire rapidă la 50°C, filtrare și precipitare cu eter etilic, conduce (ii), cu randament de 74% la clorhidratul 2-amino-5-metil-6-etoxicarbonil-1,3,4-tiadiazinei (CXV) (ec. 3.39). Prin încălzirea acestuia cu HCl 2N alcoolic, timp de 1 oră, la reflux, se formează (iii), cu randament de 80%, clorhidratul 1H-3-amino-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului (CXVI) (ec. 3.40).



Prin diazotarea clorhidratului 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului (CXVIa) în soluție diluată de HCl, cu soluție de NaNO_2 și reducerea sării de diazoniu formate, cu sulfid-bisulfid de sodiu, se formează (iv), cu randament de 78%, clorhidratul de 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) (ec. 3.41):



Randamentul global în hidrazino-pirazol (CIIa), față de tiosemicarbazidă (CXI), este de 46% [227, 228]. Reluarea acestor rețete, cu cantități de 0,1-0,25 mol nu a dus la reproducerea randamentelor din literatură.

Astfel, tiosemicarbazona CXIV cu p.t. 82-84°C (lit. 82-84°C) se obține cu randament de 86-88% (față de 100%), fiind instabilă în timp. Spectrul IR înregistrat după câteva zile este practic identic cu cel al tiadiazinei CXV.

Tiadiazina CXV cu p.t. 115-119°C (lit. 90°C) se obține cu randament de 40% (față de 74%) iar amino-pirazolul CXVIa cu un randament de 25% (față de 80%) și cu puritate necorespunzătoare (p.t. 153-157°C față de 187-189°C).

Diazotarea amino-pirazolului CXVIa și reducerea sării de diazoniu la hidrazino-pirazolul CIIa se realizează cu randament de 72% (față de 78%), în acest fel randamentul global în hidrazino-pirazol CIIa față de tiosemicarbazidă este de 6%.

Aceste rezultate slabe ne-au determinat să studiem influența unor parametri de reacție asupra randamentului și purității 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului (CXVIa), obținut direct din tiosemicarbazidă și α -cloro-acetilacetat de etil, fără izolarea tiosemicarbazonăi α -cloro-acetilacetatului de etil (CXIV) și a tiadiazinei CXV. Rezultatele încercărilor sunt prezentate în tabelul 10 (pag. 75).

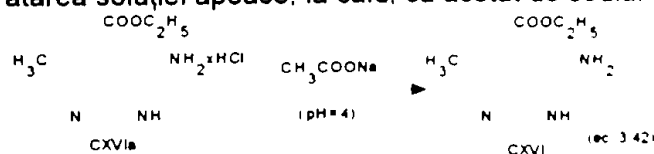
Randamentele cele mai mari au fost obținute în cazul folosirii n-propanolului, fără adaos de HCl conc. (sinteza nr. 5). Efectuând condensarea tiosemicarbazidei (CXI) cu α -cloroacetilacetat de etil (CXII) în mediu de n-propanol și folosind în continuare suspensia de tiosemicarbazonă (CXIV) formată, randamentul crește la 73% (sinteza nr. 6). Puritatea clorhidratului amino-pirazolului CXVIa, obținut astfel,

TABELUL 10.

Obținerea clorhidratului 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului(CXVla)

Nr	Tiosemicarbazidă		HCl conc.	Solvent	Cond. reacție	Produs CXVla			Obs.
	g	mol	ml	ml		g	η	p.t	
1	9,5	0,04	8,5	n-PrOH 40	2 h 80°C	3	36	139- 142	TLC f. impur
2	4,5	0,017	4,5	H ₂ O 21	1 h 100°C	-	-	-	
3	brut	0,1	17	i-PrOH 67	1 h 80°C	9	38	156- 159	TLC 1 spot
4	brut	0,1	17	EtOH 60	2 h reflux	4,5	19	147- 150	TLC 3 spot
5	24	0,1	-	n-PrOH 60	4 h 80°C	12	60	150- 154	Baza liberă p.t. 50°C
6	brut	0,2	-	n-PrOH 100	2 h 80°C 2 h dist. la sec Recr. din 20 ml HCl	30	73	132- 138 152- 157	TLC 1 spot plus 3 urme
7	41	0,172	-	n-PrOH 150	1 h 80°C 2 h dist. la 1/2 volum	24	64	158- 160°C 168- 170°C	TLC 1 spot plus 2 urme
8	42	0,177	-	EtOH 150	1 h reflux Filtrare Dist. la 1/2 volum	21,5	52	145- 150°C	TLC 1 spot plus impur.

nu este foarte bună (p.t.152-157°C față de 187-189°C; cromatografia în strat subțire indică 3 impurități), fiind transformat, înainte de faza de diazotare, în baza liberă (ec. 3.42), prin tratarea soluției apoase, la cald, cu acetat de sodiu.

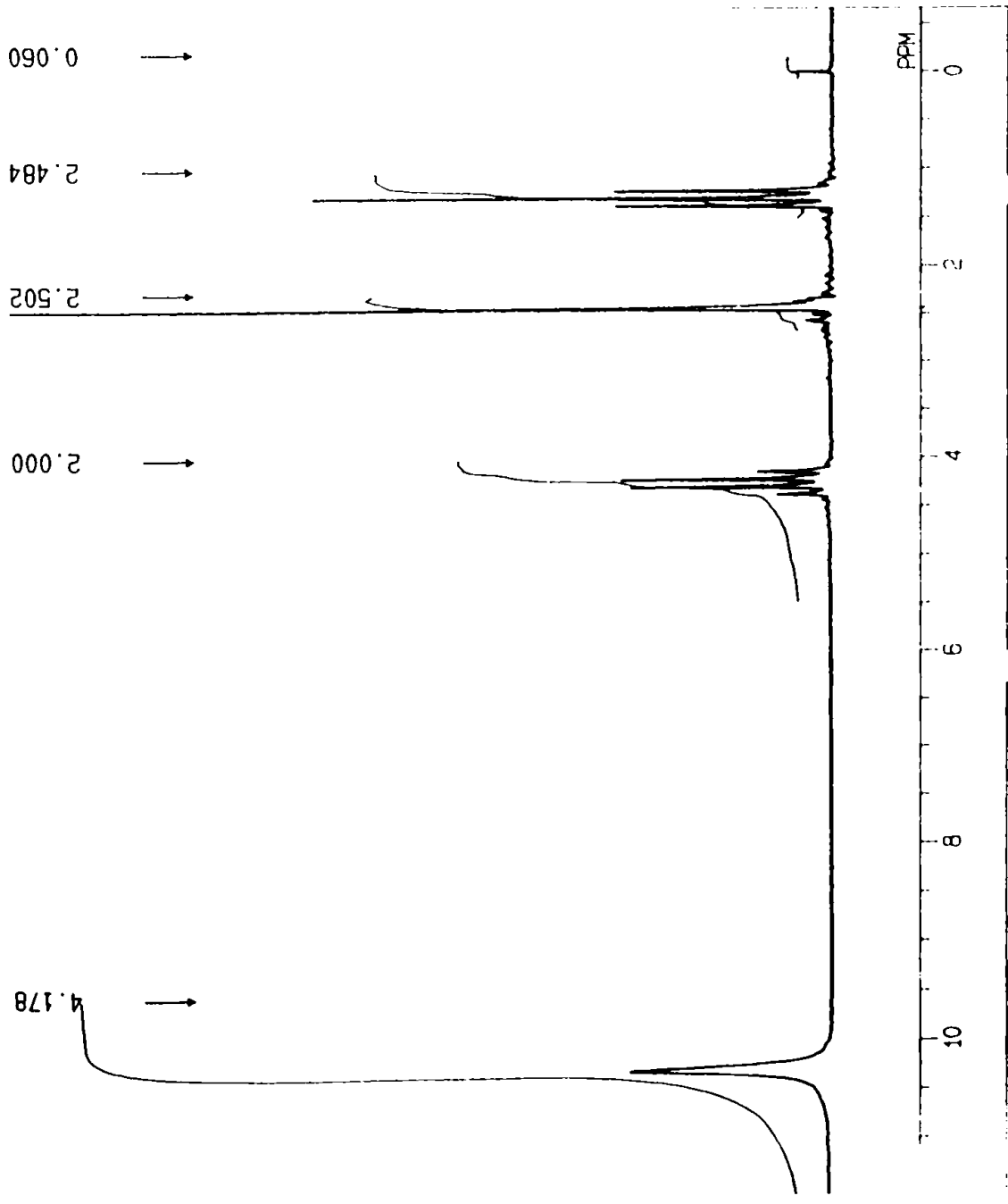


Amino-pirazolul (CXVI) obținut cu randament de 90%, prezintă p.t. 45-49°C; cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck cu eluent, metanol : benzen = 7 : 3 și identificare în vapori de iod), indică 1 spot și o urmă de impuritate.

Prin redizolvarea amino-pirazolului (CXVI) în HCl conc. se obține clorhidratul 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului (CXVla) cu p.t.=182-184°C. Spectrul ¹H-RMN (sol.DMSO) confirmă structura și puritatea acestuia:

δ(p.p.m.)=1,35(CH₃)(din etil) : 2,4(CH₃)(poz.3); 4,35(CH₂)(din etil); 10,25(NH).

Diazotarea amino-pirazolului (CXVI) și reducerea sării de diazoniu (ec. 3.41) duce cu randament de 72 % la clorhidratul 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) cu p.t. 218-220°C (lit. 221°C).



DFILE SAVING
OBNUC 1H

EXMOD NON

OFR 89.45 MHz

POINT 16384

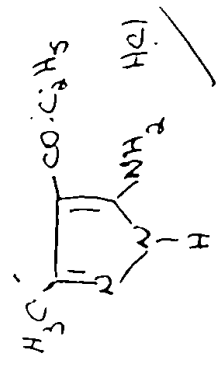
FREQU 2701.2 Hz

SCANS 8

SLVNT DMSO

EXREF 0.00 ppm

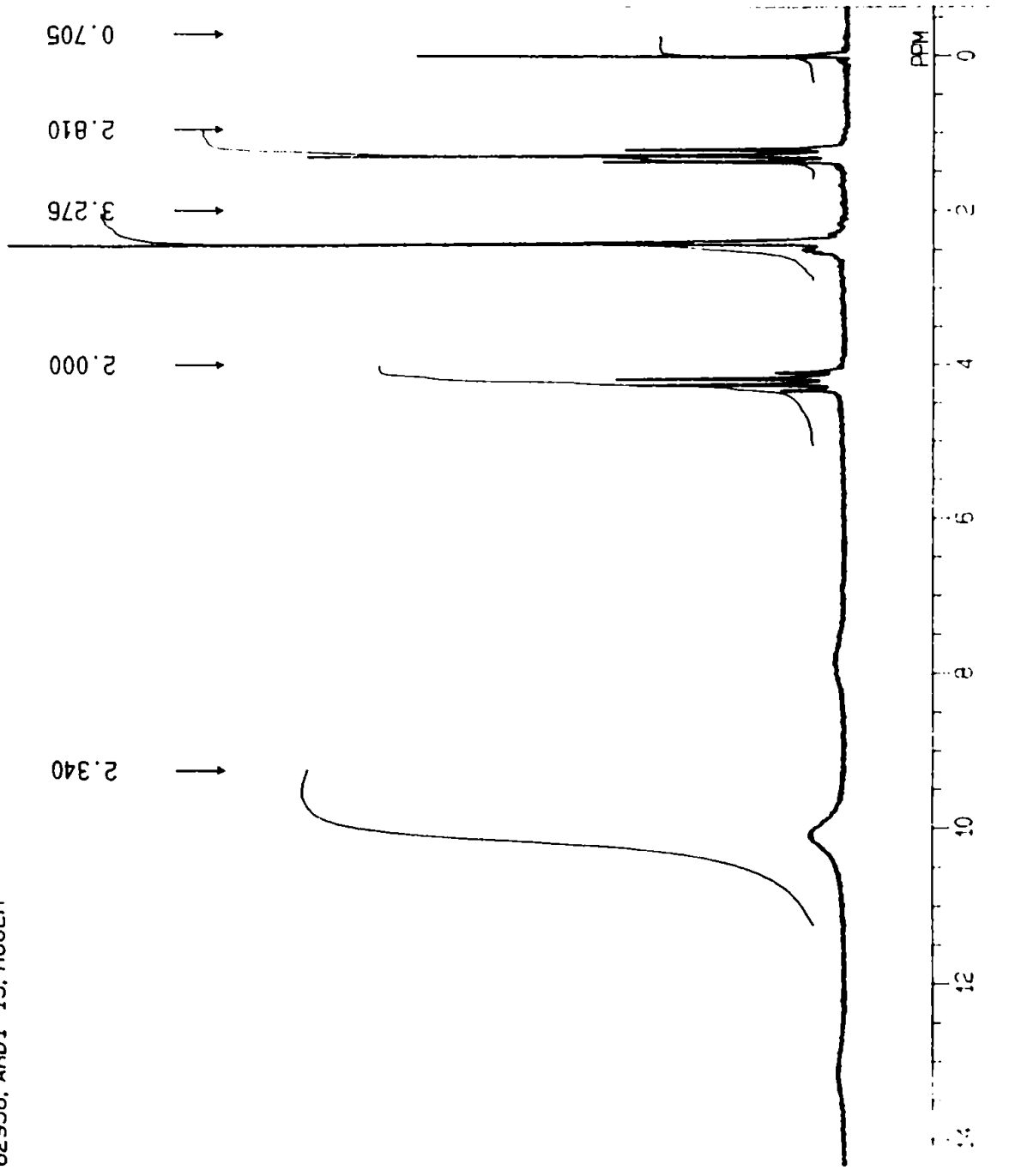
OPERATOR : LB



MUC

10-NOV-94 15: 18: 06

62958, ARD1-15, ROGER



DFILE SAVING
OBNUC 1H

EXMOD NON

QFR 89.45 MHz

POINT 16384

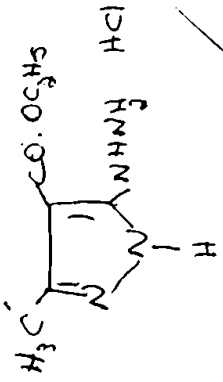
FREQU 2701.2 Hz

SCANS 8

SLVNT DMSO

EXREF 0.00 ppm

OPERATOR : RS



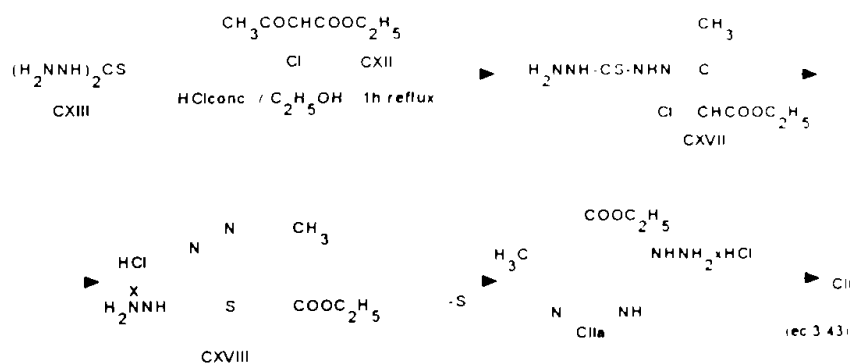
Astfel, efectuând succesiunea de reacții prezentată în ec. 3.38-3.40, într-o singură etapă de sinteză (fără izolarea intermediarilor (CXIV, CXV) randamentul în 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazol (clorhidrat) (CXVIa) față de tiosemicarbazidă (CXI) crește la 60% [265] iar randamentul în clorhidrat de 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CIIa), ajunge la 40%.

Față de metoda de obținere prezentată în literatură, care realizează transformarea tiosemicarbazidei (CXI) în 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (clorhidrat) (CIIa) printr-o succesiune de 4 etape de sinteză (ec. 3.38 - 3.41) (efectuate în solvenți diferiți), cu separarea a 4 intermediari, cu randament global de 46%(dar care nu se reproduce la cantități mai mari de 0,1 mol), metoda noastră, care realizează aceeași transformare (CXI → CIIa), cu separarea doar a 2 intermediari (clorhidratul -amino-pirazolului CXVIa și amino-pirazolul CXVI) cu randament global de 40%, prezintă avantaje evidente.

Structura și puritatea clorhidratului 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului(CIIa) este confirmată și de spectrul $^1\text{H-RMN}$; $\delta(\text{p.p.m.})=1,35(\text{CH}_3)(\text{din etil}); 2,4(\text{CH}_3)(\text{din poz.3}); 4,22(\text{CH}_2) (\text{din etil}); 10,08(\text{NH})$.

B. (vi, fig. 11).

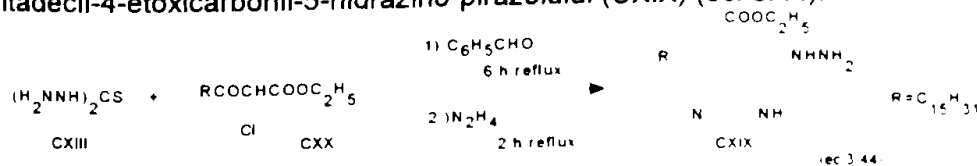
Condensarea tiocarbonhidrazidei (CXIII) cu α -cloroacetilacetat de etil (CXII) în mediu de alcool etilic în prezența acidului clorhidric conc., conduce cu randament de 23% [202], respectiv 30% [228], la clorhidratul 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) (ec. 3.43):



Tiocarbonhidrazona CXVII, respectiv tiadiazina CXVIII, formate probabil ca intermediari, nu se izolează. Clorhidratul hidrazino-pirazolului CIIa se transformă prin încălzire cu trietilamină, în mediu de metanol, în baza liberă CII, cu randament de 80% [202].

Inercările noastre de a reproduce această rețetă au dus la randamente de 16% și 23% în produs CIIa impur. Efectuând reacția din ec. 3.43 în mediu de n-propanol, în absența acidului clorhidric, randamentul în produs brut crește la 27%, dar, după purificare scade la 15%.

Aceste nereușite ne-au determinat să ne îndreptăm atenția asupra unei metode de sinteză prezentată în literatura de brevete [209] pentru obținerea 1H-3-pentadecil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CXIX) (ec. 3.44):



Se afirmă că, prin condensarea succesivă a tiocarbonhidrazidei cu benzaldehidă și cu α -cloro- α -palmitoilacetat de etil (CXX) în mediu de alcool etilic.

timp de 6 ore la reflux, urmată de 2 ore de reflux în prezența unui exces de hidrazină, se obține cu randament de 42% 3-tetradecil-hidrazino-pirazolul CXIX.

Inercările noastre de a adapta această reacție (ec. 3.44) la cazul α -cloro -acetilacetatului de etil [CXII (CXX, R = CH₃)] au condus cu randament de 20% la un produs impur, în care s-a detectat, prin cromatografie în strat subțire 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolul (CII).

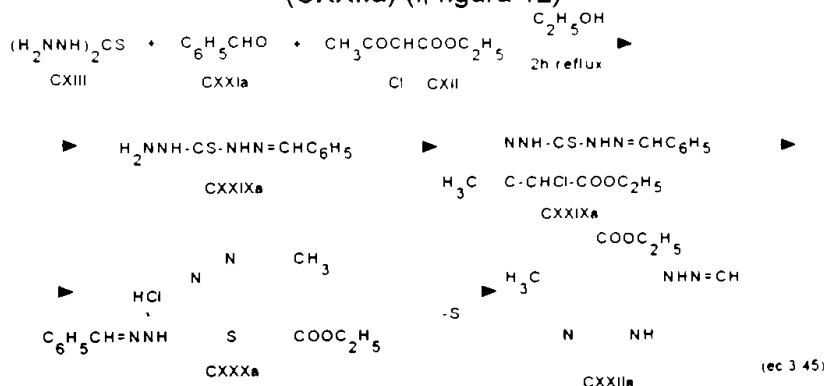
3.7.2. PROPRIETATILE

1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI(CII) SI ALE 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-BENZILIDEN-HIDRAZONO- -PIRAZOLULUI(CXXIIa)

Folosind indicația din literatură [228], că la condensarea succesivă a tiocarbonhidrazidei (CXIII) cu benzaldehidă (CXXIa) și α -cloroacetilacetat de etil (CXII) în mediu de alcool etilic, timp de 40 minute la reflux, se formează cu randament de 57%, 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol (CXXIIa) (ec. 3.45), ne-am propus să obținem acest compus, să-i studiem proprietățile, precum și modalitatea de a-l transforma în 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CII).

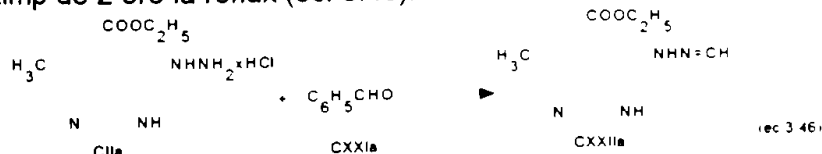
3.7.2.1. OBTINEREA

1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-BENZILIDEN-HIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXIIa) (i, figura 12)



Prin prelungirea timpului de reacție de la 40 minute [264] la două ore, am reușit separarea hidrazono-pirazolului CXXIIa cu randament de 76% (față de 57%) și p.t. =167-169°C (față de 167°C); cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck, eluent = metanol : benzen = 7 : 3, identificare în vapori de iod) indică produs pur.

Pentru confirmarea structurii, același hidrazono-pirazol (CXXIIa) a fost obținut prin reacția directă dintre clorhidratul 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) (obținut conform ec. 3.41) și benzaldehidă, în mediu de alcool etilic absolut, timp de 2 ore la reflux (ec. 3.46):



Cei doi produși CXXIIa obținuți conform ec. 3.45 și 3.46, prezintă același punct de topire, aceeași cromatogramă și același spectru IR. Principalele benzi sunt atribuite astfel: $\nu_{\text{C=O}}$ =1675i, $\nu_{\text{C-O}}$ =1130i, $\nu_{\text{C=N}}$ =1605i, $\nu_{\text{C-N}}$ =1280i,

δ_{NH} =1595i, ν_{NH} =3405m, 3100m.l.

3.7.2.2. COMPORTAREA

1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-BENZILIDENHIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXIIa) SI A 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CII) IN MEDIU ACID SI BAZIC

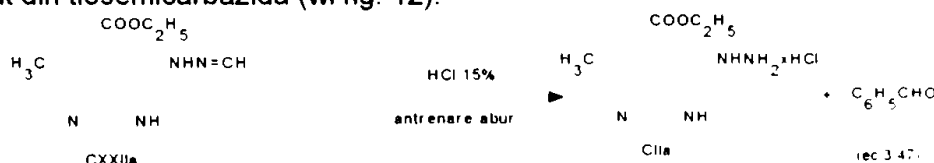
Este cunoscută stabilitatea mare la hidroliză a hidrazonelor și necesitatea deplasării echilibrului prin îndepărtarea unuia dintre componenți sau fixarea acestuia cu ajutorul unui reactant specific [266].

Deoarece hidrazono-pirazolul CXXIIa conține în molecula sa și o grupare etoxicarbonil, hidroliza acido-bazică a fost studiată în paralel la 1H-3-metil-4-etoxi-carbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol (CXXIIa) și la 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CIIa), urmând ca prin transformările reciproce ale` produșilor formați să se confirme structura acestora.

ii (fig. 12)

Prin acțiunea acidului clorhidric conc. la reflux timp de 4 ore asupra hidrazono-pirazolului (CXXIIa) se formează un amestec complex, dificil de separat.

Prin acțiunea acidului clorhidric 15% la fierbere, cu barbotare de abur, se formează, după aprox. 4 ore (dispariția benzaldehidei în condens), cu un randament de 38%, 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolul (CIIa) cu p.t. 220-224°C {lit. 224°C [228]; 221°C [202]}. Produsul(CIIa) astfel obținut (ec. 3.47) prezintă cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = metanol : benzen = 7 : 3; identificare cu vapori de iod) și spectrul IR identice cu cele ale produsului CIIa obținut din tiosemicarbazidă (wi fig. 12):



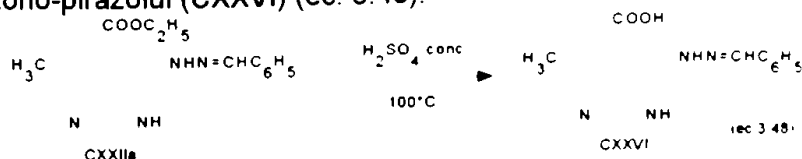
În spectrul IR al produsului CIIa se observă benzile intense ν_{NH}'' și ν_{NH}' la 3320 și 3290 cm^{-1} precum și deplasarea benzii largi de la 3100 cm^{-1} spre numere de undă mai mici (2950 cm^{-1}), datorită asocierilor ce apar și dispariția benzii de la 1605 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Celelalte benzi caracteristice, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1130 \text{ cm}^{-1}$, se mențin.

Randamentul scăzut în hidrazino-pirazol (CIIa) se poate explica atât prin solubilitatea produsului în mediul apos-alcoolic, cât și prin posibilitatea hidrolizei grupării etoxicarbonil, cu formarea 1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazol (CXXVII) (fig. 12) solubil atât în mediu acid cât și bazic.

iii (fig. 12)

Acțiunea acidului sulfuric conc. la 100°C asupra 4-etoxicarbonil-pirazolilor-3,5-disubstituiți este o metodă selectivă de hidroliză a grupărilor esterice [267].

Prin încălzirea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolului (CXXIIa) cu acid sulfuric conc., timp de 30min. la 100°C, urmată de precipitare în apă cu gheață, se formează, cu randament de 82%, 1H-3-metil-4-carboxi-5-benzilidenhidrazono-pirazolul (CXXVI) (ec. 3.48):



Produsul CXXVI a fost caracterizat prin p.t. (= 187-190°C) și cromatografie în strat subțire ; este solubil în mediu apos alcalin (prezența grupei -COOH) și reprecipită în mediu acid la pH < 4.5. În spectrul IR apar benzile caracteristice

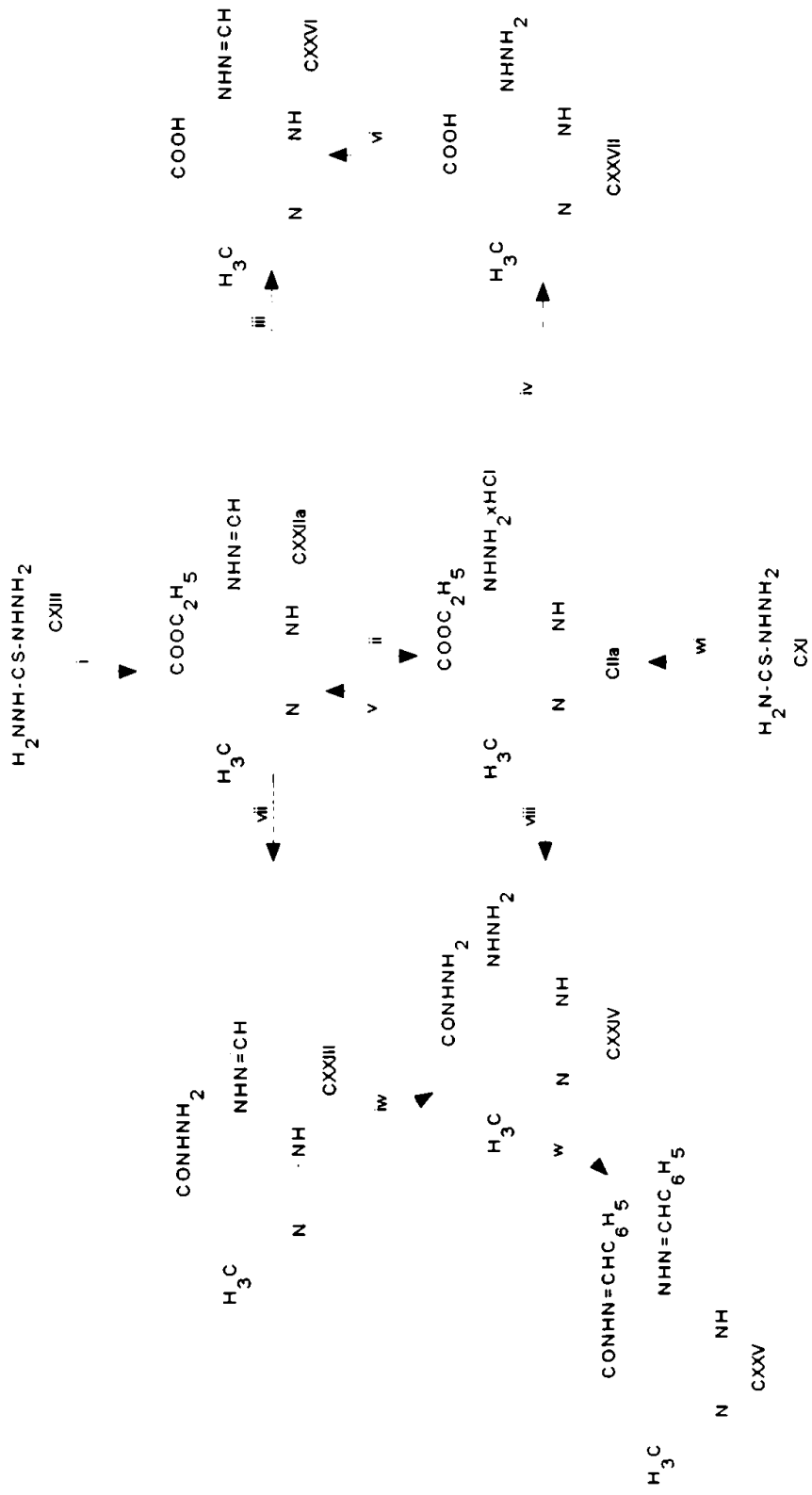


FIGURA 12. Sinteza și proprietățile 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CII) [265]

sărurilor de amoniu ale aminelor secundare: benzi largi la 1850 cm^{-1} și $2400\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. Absența benzii caracteristice grupării carbonil la $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ indică existența produsului sub formă amfionică.

Confirmarea formării produsului CXXVI a fost realizată prin sinteză, din compusul CXXVII și benzaldehidă (vi, fig.12), spectrele IR fiind identice.

În schimb, prin încălzirea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) cu acid sulfuric concentrat timp de 30 minute la 100°C , nu se poate izola, după prelucrarea masei de reacție, 1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazolul (CXXVII) așteptat.

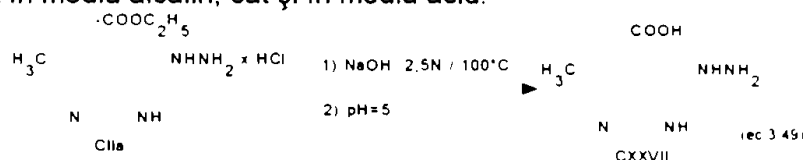
iv (fig. 12)

În literatură sunt indicații asupra stabilității mari la hidroliză alcalină a esterilor acizilor 1H-pirazolo-4-carboxilici-3,5-disubstituiți [267].

Aceasta se confirmă în cazul 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului (CXXIIa), care nu hidrolizează după 6 ore de reflux cu sol. NaOH 1,5N și nici după 2 ore de reflux cu hidroxid de potasiu 1N etanolic.

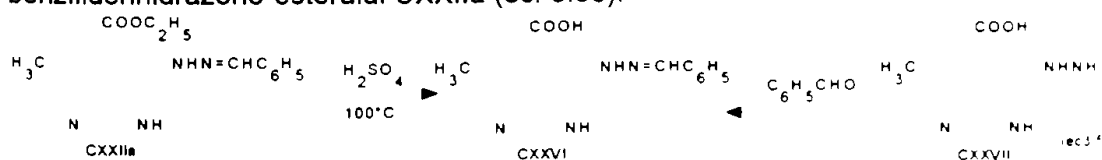
În schimb, 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolul (CIIa) hidrolizează cu ușurință (ec. 3.49), prin încălzire timp de 30 min. la 100°C cu NaOH 2,5N. Prin aducerea soluției apoase alcaline la $\text{pH}=5$, precipită, cu randament de 54%.

1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazolul (CXXVII) cu p.t. $139\text{-}142^\circ\text{C}$; produsul este solubil atât în mediu alcalin, cât și în mediu acid.



În spectrul IR se observă apariția unei benzi largi intense la $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ caracteristică ν_{NH} . De asemenea $\nu_{\text{C=O}}$ este deplasată spre numere de undă mai mici, caracteristice anionului carboxil.

Prin condensarea hidrazino-acidului CXXVII cu benzaldehidă, în raport molar 1:1, în mediu alcoolic, în prezența acidului clorhidric, la reflux (vi, fig. 12), se obține 1H-3-metil-4-carboxi-5-benzilidenhidrazono-pirazolul (CXXVI), cu p.t. $189\text{-}191^\circ\text{C}$, identic cu produsul obținut prin hidroliza cu acid sulfuric conc. la 100°C , a benzilidenhidrazono-esterului CXXIIa (ec. 3.50):



Punctul de topire mixt al compușilor CXXVI obținuți prin cele două metode este $186\text{-}190^\circ\text{C}$, iar spectrele IR ale compusului CXXVI obținut prin cele două metode sunt identice.

3.7.2.3. COMPORTAREA

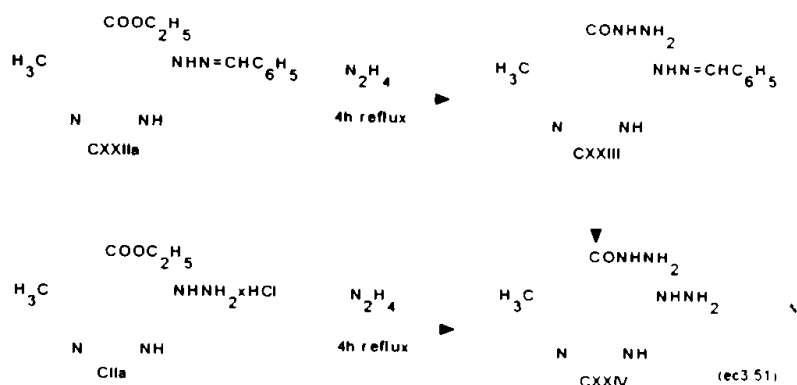
1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CII) ȘI A 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-ARILIDENHIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXIIa) FATA DE HIDRAZINA

vii → iw ; viii (fig. 12)

Acțiunea hidratului de hidrazină la reflux asupra hidrazino-pirazolului (CII) și benzilidenhidrazino-pirazolului (CXXIIa) conduce la același produs, care nu poate fi decât 1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-hidrazino-pirazol (CXXIV) (ec. 3.51).

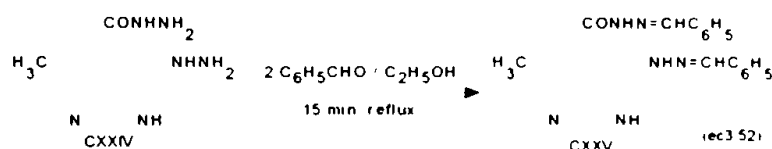
Punctele de topire ale produsului CXXIV obținut prin cele două variante, cât și punctul de topire în amestec sunt identice ($206\text{-}209^\circ\text{C}$); de asemenea cromatografia în strat subțire și spectrele IR confirmă identitatea. Principalele benzi care apar în

spectrul IR al compusului CXXIV, au fost atribuite astfel: ν_{NH} : 3440i, 3350i, 3290i, 3070-3180i, δ_{NH} : 1530i, 1570i ; $\nu_{\text{C=N}}$: 1495i; $\nu_{\text{C=O}}$: 1610i



Comparativ cu compușii din care provine, în spectrul IR al hidrazinocarbonil-hidrazino-pirazolului CXXIV se observă multiplicarea benzilor în zona caracteristică vibrației ν_{NH} , indiciu care confirmă și hidrazinoliza grupării esterice din poziția 4.

De asemenea dispariția benzii caracteristice $\nu_{\text{C=O}}$ de la 1130 cm^{-1} și deplasarea benzii $\nu_{\text{C=O}}$ spre numere de undă mai mici (caracteristică transformării ester \rightarrow amidă) confirmă hidrazinoliza grupării esterice. O confirmare suplimentară a formării compusului CXXIV (care conține două grupări -NH_2 libere) o constituie reacția cu benzaldehida, în raport molar 1 : 2, când se formează 1H-3-metil-4-(β -benziliden-hidrazonocarbonil-5-benziliden-hidrazono-pirazol (CXXV) (ec. 3.52):

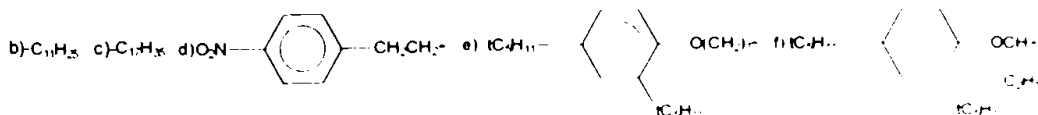


În spectrul IR se observă dispariția benzilor caracteristice ν_{NH} din zona $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ precum și apariția unor benzi caracteristice $\nu_{\text{C=N}}$ la 1550 și 1580 cm^{-1} .

3.7.3. OBTINEREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (C) ȘI A COLORANȚILOR AZOMETINICI DERIVATI DIN ACESTIA (CIX)

Metoda de obținere a pirazolo-triazolilor cu substituenți alchil ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$), în poziția 3 (C) este descrisă în literatură [202] fiind prezentată succint la începutul capitolului 3.7 și în figura 10.

În încercările noastre de obținere a pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor (C) din titlu, am utilizat următorii substituenți alchil (alchil substituit) :

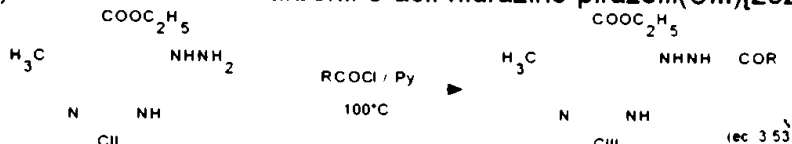


Introducerea acestor substituenți pe ciclul pirazolic s-a realizat folosind clorurile acide corepunzătoare VIIb,c,d, f, h, .

În paralel cu sinteza pirazolo-triazolilor 3-alchil substituiți CIIIb-f, pentru care literatura nu prezintă proprietăți și rețetele de obținere, am efectuat și sinteza pirazolo-triazolului 3-fenil substituit (CIIIg), pentru care sunt indicate și caracteristicile intermediarilor din succesiunea de etape de sinteză [202].

3.7.3.1. OBTINEREA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-ACIL- -HIDRAZINO-PIRAZOLILOR (CIII) [268]

Prin acțiunea clorurilor acide asupra 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CII), în mediu de piridină, la temperatura camerei, urmată de încălzire la 100°C, răcire și precipitare în apă, se formează, cu randamente modeste (aprox. 50%) 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-acil-hidrazino-pirazolii (CIII) [202] (ec. 3.53).



Pentru a evita utilizarea piridinei ca mediu de reacție și pentru a încerca creșterea randamentelor am efectuat reacția de acilare (ec. 3.53) a hidrazino-pirazolului CII (folosit sub forma clorhidratului său CIIa) în mediu de solvent organic miscibil sau nemiscibil cu apa, cu cantități echimoleculare de clorură acidă (VIIb,c,d,f,h) în prezența unor baze organice (piridină, trietilamină, N,N-dimetil-anilină) folosite în cantitate dublă față de necesarul stoichiometric.

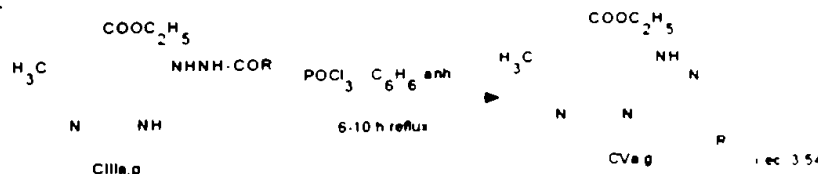
Hidrazidele CIII brute au fost separate prin precipitare în apă și purificate prin recristalizare dintr-un solvent potrivit, iar în cazul folosirii ca mediu de reacție a solvenților nemiscibili cu apa, hidrazidele CIII brute au fost separate după spălări cu apă, cu soluție de HCl 15%, anhidrizare cu Na₂SO₄ anhidru, filtrare și distilare la sec a solventului, fiind purificate prin recristalizare dintr-un solvent potrivit.

Caracterizarea produșilor CIII s-a realizat prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen : acetat de etil = 1 : 1; identificare în vapori de iod) și spectroscopie IR (pastile KBr). În spectrele IR se observă apariția unei benzi scindate în zona caracteristică vibrației $\nu_{\text{C=O}}$ (din gruparea etoxicarbonil și 5-hidrazidică). Rezultatele obținute sunt prezentate în tab. 11 (pag. 82). Deoarece proprietățile hidrazidelor CIII nu sunt descrise în literatură, am sintetizat, pentru comparație, și hidrazida CIIIg cu proprietăți cunoscute [202].

Compușii CIIIe,f cristalizează extrem de încet din solventul de recristalizare (randamentul de cristalizare fiind mic); din această cauză au fost folosiți în etapa următoare fără a mai fi purificați prin recristalizare.

3.7.3.2. OBTINEREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-ETOXICARBONIL- -PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CV) [268]

Prin încălzirea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-acil-hidrazino-pirazolilor (CIIIa.g) cu POCl₃ în benzen anhidru, timp de 6-10 ore la reflux, se formează, cu randamente de 50-90%, 1H-3-alchil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (CV) [202] (ec. 3.54):



În încercările noastre de ciclizare ale hidrazidelor CIIIb-g la pirazolo-triazolii CVb-g, am folosit POCl₃ în exces molar de 10:1 față de hidrazidele CIIIb-g, în mediu de benzen sau toluen anhidru, timp de 10 ore, respectiv 5 ore, la reflux. După îndepărtarea solventului și POCl₃ la presiune redusă, rezidul solid se dizolvă într-o cantitate minimă de acid acetic și se precipită în apă. După neutralizarea suspensiei formate cu soluție de Na₂CO₃, produsul brut se separă prin filtrare și se usucă.

Tabelul 11. 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-acil-hidrazino-pirazoli (CIII)[268]

$$\begin{array}{c}
 \text{COOC}_2\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{NHNH} \quad \text{COR} \\
 | \\
 \text{N} \quad \text{NH}
 \end{array}$$

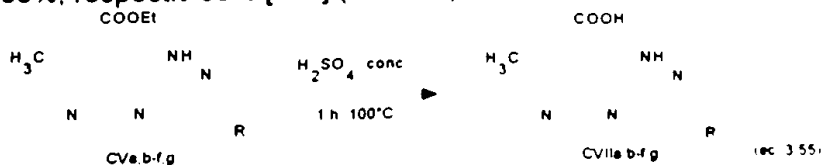
Nr	R	Mediu de reacție	η [%]	p.t. [°C]	IR $\nu_{\text{C=O}}$ [cm ⁻¹]
CIIIa	-C ₆ H ₁₃ [202]	Py	51	145 EtOH 50%	
CIIIb	-C ₁₁ H ₂₃	AcOEt / N,N-DMA CHCl ₃ / Py	82 79	135-145 (Me ₂ CO) 136-138 (Me ₂ CO)	1690 1700
CIIIc	-C ₁₇ H ₃₅	AcOEt / N,N-DMA CH ₃ CN / Py CHCl ₃ / TEA	84 75 44	126-130 135-143 (Me ₂ CO) 125-130 (Me ₂ CO)	1690 1700
CIII d		AcOEt / N,N-DMA CHCl ₃ / Py	79 22	145-148 140-150 (EtOH)	1690 1700
CIIIe	DTPF-O-(CH ₂) ₃	CH ₃ CN / Py CHCl ₃ / Py	41 95	89-92 (AcOEt) -	1660 1670
CIII f	DTPF-O-CH C ₂ H ₅	AcOEt / N,N-DMA	95	-	1650, 1670
CIII g	C ₆ H ₅ -	CH ₃ CN / Py	73	191-194 (EtOH)	1670, 1680

Semnificația prescurtărilor din tab.11 este următoarea: EtOH = alcool etilic
 DTPF = 2,4-di-t-pentil-fenil AcOEt = acetat de etil
 N,N-DMA = dimetilanilina Py = piridina
 TEA = trietilamina Me₂CO = acetona

Produsele brute CVb-d,g, obținute sunt suficient de pure cromatografic, fiind folosite ca atare în etapa următoare. Pirazolo-triazolii CVe,f nu cristalizează, prezentându-se sub formă de ulei vâcos, cu puritate necorespunzătoare.

3.7.3.3. OBTINEREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-CARBOXI-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CVII) [268]

Prin încălzirea 1H-3-alkil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor (CVa, g) cu H₂SO₄ conc., timp de 1 oră la 100°C și precipitare în apă cu gheață, se obțin 1H-3-alkil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii (CVIIa.g), cu randamente de 60%, respectiv 89% [202] (ec. 3.55):



Utilizând această metodă și în cazul 7-etoxicarbonil-pirazolo-triazolilor CVb-f, am obținut 7-carboxi-pirazolo-triazolii CVIIb-f corespunzători, caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen:acetat de etil =1:1; identificare cu vapori de iod) și spectroscopie IR (pastila KBr).

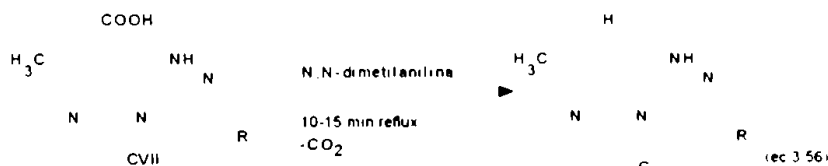
Compușii CVIle, f obținuți sub formă de ulei prezintă puritate necorespunzătoare. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 12.

TABELUL 12. 1H-3-alkil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (CVII)

Compusul Caract.	CVIIb	CVIIc	CVIIId	CVIIg
R	-C ₁₁ H ₂₃	-C ₁₇ H ₃₅		
η [%]	50	65	42	89
p.t. [°C]	50-60	70-74	232-240	166-168
ν _{C=O} [cm ⁻¹]	1680	1680	1690	1680

3.7.3.4. OBTINEREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (C) PRIN DECARBOXILAREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-CARBOXI-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CVII) [268]

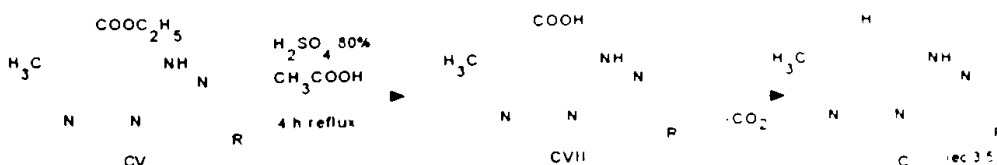
Prin încălzirea 1H-3-alkil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor (CVIIa,g) în N,N-dimetilanilină, timp de 10-15 minute, la reflux, se formează, cu randamente de 80%, respectiv 89%, pirazolo-triazolii Ca,g [202] (ec. 3.56):



Aplicând această metodă la 7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii CVIIb-d,g am obținut pirazolo-triazolii C b-d,g corespunzători, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 13.


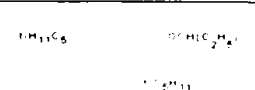
3.7.3.5. OBTINEREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (C) PRIN HIDROLIZA CU DECARBOXILARE A 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-ETOXICARBONIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CV) [268]

Literatura de brevete [209] indică o modalitate rapidă de eliminare a grupării etoxicarbonil din poziția 7 a unor compuși cu formula generală CV, prin încălzire cu H₂SO₄ 80% în acid acetic, la reflux (ec. 3.57):



Folosind această metodă în cazul compușilor CVb-g sintetizați anterior, am obținut 1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii corespunzători Cb-d,f,g, rezultatele fiind prezentate în tabelul 13 (pag. 84). Compușii Cb-d,f,g au fost caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen:acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) comparativ cu compușii Cb-d,f,g obținuți conform metodei descrise la pct. 3.7.3.4.

TABELUL 13. 1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (C)

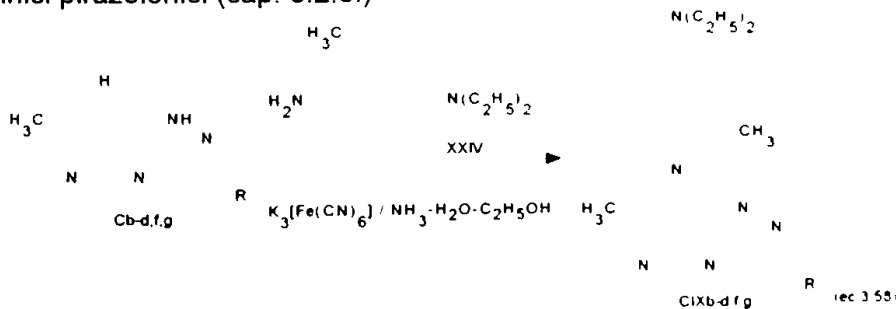
Nr	R	Prin decarboxilarea acizilor CVII		Prin hidroliză cu decarboxilare din CV	
		η [%]	p.t. [°C]	η [%]	p.t. [°C]
Cb	-C ₁₁ H ₂₃	58	80-90	87	69-72 (MeCN)
Cc	-C ₁₇ H ₃₅	42	79-84	90	69-76 (MeCN)
Cd		10	255-260	51	268-270 (EtOH)
Cf		-	-	-	semisolid
Cg		30	215-220	-	-

Pentru compușii Cb,c se constată o scădere a punctului de topire și a purității (cromatografie în strat subțire) pentru varianta hidroliza cu decarboxilare, față de varianta hidroliza urmată de decarboxilare, în timp ce la compusul Cd, o creștere a purității și a punctului de topire. Dintre compușii Ce, f care nu pot fi obținuți prin varianta hidroliză urmată de decarboxilare (CV → CVII → C), compusul Cf este obținut prin această variantă de hidroliză cu decarboxilare (CV → C) sub formă de pastă uleioasă, care s-a folosit ca atare la obținerea colorantului azometinic.

De remarcat este diferența mare de randament între cele două variante.

3.7.3.6. OBTINEREA COLORANȚILOR AZOMETINICI (CIX) DERIVATI DIN 1H-3-ALCHIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLI (C) SI 4,4-DIETIL-2-METIL-p-FENILENDIAMINA (XXIV) [268]

Coloranții azometinici (CIX) derivați din pirazolo-triazolii C și fenilendiamina XXIV, au fost obținuți folosind aceeași metodă ca la obținerea coloranților azometinici pirazonici (cap. 3.2.6.)



Coloranții azometinici CIX obținuți, au fost purificați prin recristalizare din alcool etilic și caracterizați prin cromatografie în strat subțire și spectroscopie în domeniul vizibil. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 14 (pag 85).

3.7.4. OBTINEREA 1H-3-ARIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s- -TRIAZOLILOR (CI) SI A COLORANȚILOR AZOMETINICI (CX) DERIVATI DIN ACESTIA

După cum s-a arătat în cap.3.7 (fig.10), materia primă pentru obținerea 1H-3-aril-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor (CI) o constituie 1H-3-metil-4-etoxi-carbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolii (CIV), care se ciclizează la 1H-3-aril-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii (CIV), din care, prin hidroliză cu decarboxilare, se obțin compușii din titlu (CI).

TABELUL 14.

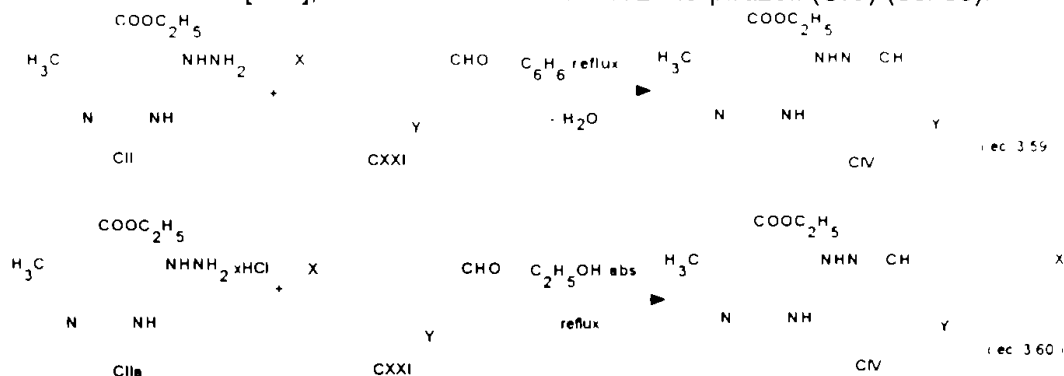
3-Alchil-6-metil-7-(2-metil-4-dietilamino)-fenil-imino-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (CIX)

Nr	CIXb	CIXc	CIXd	CIXf	CIXg
R	-C ₁₁ H ₂₃	-C ₁₇ H ₃₅			C ₆ H ₅ -
λ [nm] (CH ₃ COOC ₂ H ₅)	527,7	526,6	533,3	527,5	552 551 [202]
ϵ	85.000	100.000	-	-	58.000 59.900 [202]

3.7.4.1. OBTINEREA

1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-ARILIDENHIDRAZONO-PIRAZOLILOR (CIV)

Condensarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CII) cu benzaldehide substituite (CXXI) în soluție benzenică, la reflux, cu îndepărtarea apei formate, prin distilare azeotropă [202] (ec. 3.59) sau a clorhidratului 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) cu benzaldehide substituite (CXXI), în alcool etilic absolut [228], conduce la arilidenhidrazono-pirazoli (CIV) (ec. 60):



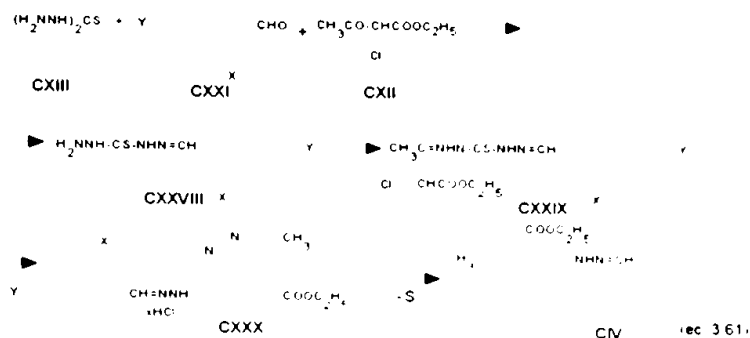
Prin varianta de condensare din ec. 3.59 se obțin hidrazono-pirazolii CIV cu următorii substituenți: X = Y = H; X = NO₂, Y = H; X = H, Y = NO₂; X = CH₃, Y = H; X = H, Y = CH₃; X = Cl, Y = H; X = H, Y = Cl; X = F, Y = H; X = H, Y = F [202].

Prin varianta de condensare din ec. 3.60 se obțin hidrazono-pirazolii CIV cu următorii substituenți: X = Y = H; X = H, Y = NO₂ [228].

De asemenea, după cum s-a arătat în capitolul 3.7.2.1. (ec. 3.45), prin condensarea succesivă a tiocarbonhidrazidei (CXIII) cu benzaldehidă (CXXIa) și α -cloroacetilacetat de etil (CXII), se formează 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol (CXXIIa = CIVa), cu randament de 76%.

Folosind această afirmație [228], verificată și de noi [265], am încercat să o extindem, datorită simplității metodei, și la obținerea altor 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazoli (CIV), prin condensarea succesivă a tiocarbonhidrazidei (CXIII) cu benzaldehide substituite (CXXI) și α -cloroacetilacetat de etil (CXII). Succesiunea de reacții (similare cu cele din ec. 3.45) este (ec. 3.61):

Scopul nostru a fost de a verifica rezultatul global al acestor reacții succesive (fără izolarea intermediarilor CXXVIII, CXXIX, CXXX) și de a stabili dacă acestea au valoare preparativă [269].



Condensarea tiocarbonhidrazidei (CXIII) cu benzaldehidele substituie (CXXI) s-a realizat în mediu de alcool etilic la reflux, urmată de condensarea cu α -cloroacetilacetat de etil (CXII), la reflux, urmată de perfectare la reflux, pentru efectuarea ciclizării la derivatul tiadiazinic CXXX, respectiv pentru formarea arilidenhidrazono-pirazolilor (CIV). După îndepărtarea sulfului format, prin filtrare, produsul brut se precipită în apă și se purifică prin recristalizare dintr-un solvent.

Produceii obținuți au fost caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen:acetat de etil =1:1; identificare: vapori de iod), spectroscopie IR și UV-VIS. Pentru confirmarea identității, aceiași compuși, 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolii (CIV), au fost sintetizați și prin condensarea directă a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) cu benzaldehidele corespunzătoare (CXXI) (conform ec.3.60) [270]. Compușii obținuți prin cele două variante [A=ec.3.60 [270], B =ec.3.61[269]) au caracteristici foarte apropiate, prezentate în tabelele 15 și 16 (pag.87).

Spectrele 1H-RMN pentru compusul CIVc, (sol. $CDCl_3$) confirmă structura: δ (p.p.m.) = 1,4(CH_3 din etil); 2,38(CH_3 -poz.3); 4,37(CH_2 din etil); 8,22 ($CH_{arom.}$); 10,43 (NH).

În cazul variantei A de sinteză (ec. 3.60) s-a folosit ca mediu de reacție alcoolul etilic absolut, timpul de reacție la reflux fiind, în majoritatea cazurilor, de 2 ore (control cromatografic). Produceii de reacție au fost separați prin diluarea amestecului de reacție cu apă și purificați prin recristalizare din alcool etilic sau acetonă. Dintre compușii CIVa-i sintetizați de noi, compușii CIVa,c,d,e sunt menționați în literatură [202].

Caracteristic compușilor pirazolici CIV, este deplasarea benzii $\nu_{C=O}$ esterice, din spectrul IR, spre lungimi de undă mai mici, explicabilă prin conjugarea puternică cu nucleul benzenic. Banda de la $1580-1640\text{ cm}^{-1}$ atribuită în literatură [266] grupării hidrazono ($-NH-N=CH-$) este dificil de atribuit în cazul hidrazono-pirazolilor CIV din cauza suprapunerii cu alte benzi.

Spectrul UV prezintă două benzi intense între 202-210 nm ($\epsilon = 10.000-30.000$), 321-381 nm ($\epsilon = 11.700-45.500$) și o bandă mai puțin intensă la 220-264 nm ($\epsilon = 11.400-19.200$). Benzile intense de la lungimi de undă mai mari sunt puternic influențate de natura și poziția substituenților nucleului benzenic.

Randamentele bune (în majoritatea cazurilor) de obținere ale compușilor CIV prin varianta B de sinteză (ec. 3.61) precum și puritatea suficient de mare, chiar la produceii de reacție în stare brută, fac din aceasta o metodă de sinteză cu valoare preparativă atractivă; materiile prime necesare sunt mai accesibile decât la varianta A de sinteză.

Totuși, o atenție deosebită trebuie acordată purității tiocarbonhidrazidei (CXIII), care trebuie să fie proaspăt preparată și recristalizată.

TABELUL 15. 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-ariliden-hidrazono-pirazoli (CIV)

Nr.	Ar	p.t. lit.	Varianta A		Varianta B	
			$\eta\%$	p.t.°C	$\eta\%$	p.t.°C
CIVa	C ₆ H ₅	167° [228]	70	162-167° (Me ₂ CO)	75	162° (Me ₂ CO)
CIVb	Me ₂ N		57	198-200° (EtOH)	82	190-195° (brut)
CIVc	O ₂ N	276° [5] 285-6° [202]	60	292-293°	<30	295-297°
CIVd		223-225° [202]	63	221-223°	32	225-227°
CIVe	NO ₂	212° [202]	65	209-211° (EtOH)	67	207-210° (EtOH)
CIVf	HO		59	275-278° (EtOH)	78	270-272° (brut)
CIVg	HO		56	182-185° (EtOH)	52	172-177° (brut)
CIVh	OCH ₃		66	194-198° (EtOH)	56	186-192° (EtOH)
CIVi	OH		79	213-217°	80	200-210° (brut)

TABELUL 16. Proprietățile spectroscopice ale 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolilor (CIVa-i)

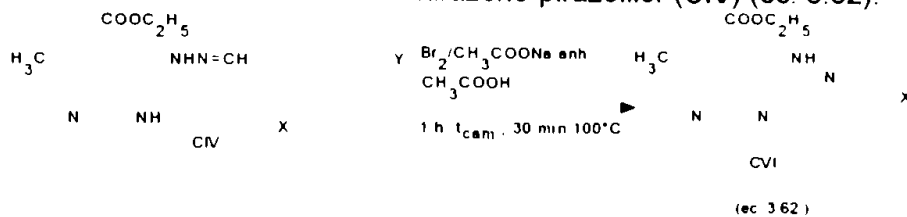
Nr.	IR[cm ⁻¹]	UV - VIS (CH ₃ OH)		
		λ [nm](ϵ)		
CIVa	3315(ν NH), 1670(ν C=O), 1610, 1595, 1145(ν C-O), 755, 695	210 (15.700)	228 (16.700)	321
CIVb	3400(ν NH), 1695(ν C=O), 1600, 1595, 1155(ν C-O), 850	206 (19.800)	222 (17.000)	351 (32.000)
CIVc	3310(ν NH), 1680(ν C=O), 1620, 1600, 1580, 1140(ν C-O), 850, 1340(ν NO ₂)	204 (10.700)	253 (11.400)	381 (18.900)
CIVd	3300(ν NH), 1670(ν C=O), 1610, 1595, 1140(ν C-O), 750, 1350(ν NO ₂)	209 (23.600)	321 (13.100)	333 (11.700)
CIVe	3200(ν NH), 1705(ν C=O), 1605, 1595, 1130(ν C-O), 750	205 (30.200)	238 (14.400)	333 (23.333)
CIVf	3360(ν NH), 3200(ν OH _{asoc}), 1680(ν C=O), 1620, 1600, 1580, 1160(ν C-O), 870, 850	211 (28.300)	-	333 (23.000)
CIVg	3350(ν NH), 1710(ν C=O), 1635, 1620, 1600, 1580, 1160(ν C-O), 1110(ν OCH ₃), 880, 830	202 (32.900)	264 (19.200)	341 (23.600)
CIVh	3310(ν NH), 1680(ν C=O), 1600, 1595, 1140(ν C-O), 1110(ν OCH ₃), 750	207 (25.500)	-	337 (23.600)
CIVi	3450(ν OH), 3330(ν NH), 1660(ν C=O), 1610, 1560, 1140(ν C-O), 740	210 (22.500)	-	334 (20.900)

Scăderea randamentelor de obținere în cazul hidrazono-pirazolilor cu substituenți nitro (CIVc,d) se datorează, după observațiile noastre, solubilității reduse în etanol a tiocarbazonelor CXXVIII intermediare, care împiedică condensarea ulterioară cu α -cloroacetilacetat de etil (CXII).

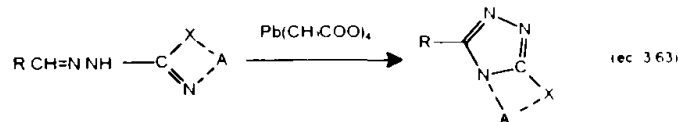
3.7.4.2. OBTINEREA

1H-3-ARIL-6-METIL-7-ETOXICARBONIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CVI)

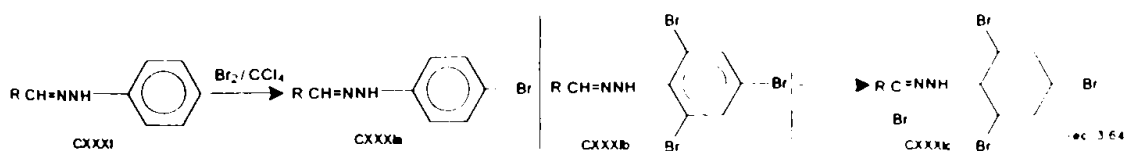
1H-3-aryl-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-lo-[3,2-c]-s-triazolii(CVI) se obțin prin acțiunea bromului în acid acetic glacial, în prezența acetatului de sodiu anhidru [202] asupra 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazolilor (CIV) (ec. 3.62):



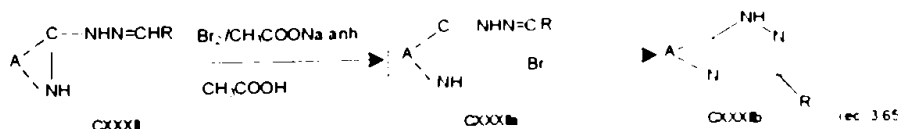
De asemenea, prin ciclizarea hidrazonelor cu gruparea hidrazono adiacentă grupării NH dintr-un heterociclu, cu tetraacetat de plumb în mediu de acid acetic, se obțin 1,2,4-triazoloheterocicli [263] (ec. 3.63):



Acțiunea bromului asupra hidrazonelor conduce, în funcție de substituenți și de condițiile de reacție, la compuși diferiți. Astfel, acțiunea bromului asupra aril-hidrazonelor (CXXXI) în soluție de tetraclorură de carbon, conduce la compuși bromurați succesiv la nucleul benzenic al hidrazinei (CXXXIa, b), urmată de substituția hidrogenului metinic (CXXXIc) [264] (ec. 3.64):



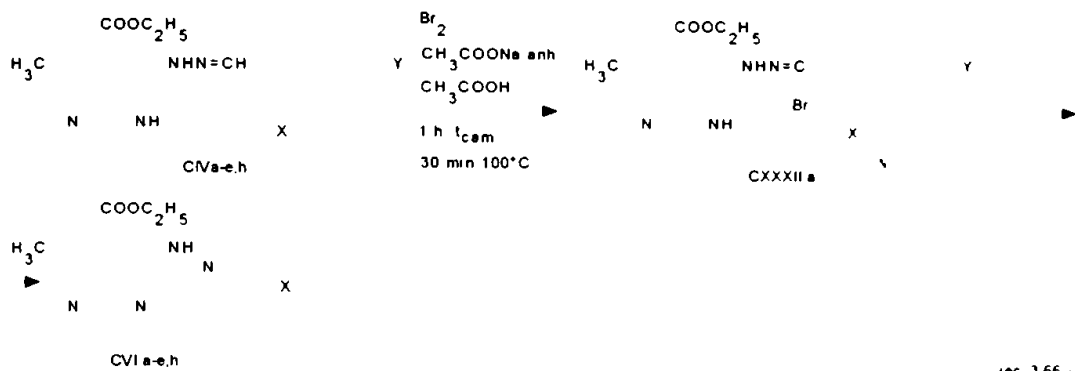
În cazul ariliden-hidrazonelor heterociclice conținând gruparea NH în poziție adiacentă față de gruparea hidrazinică (CXXXII), prin acțiunea bromului, în mediu de acid acetic glacial, în prezența acetatului de sodiu anhidru, se produce substituția hidrogenului metinic (CXXXIIa), urmată de eliminarea acidului bromhidric, cu formarea unui nou ciclu triazolic, condensat cu inelul heterociclic existent (ec. 3.65):



Prin această metodă au fost sintetizați s-triazolo-[4,3-b]-piridazine [155], triazolo-[4,3-d]-tetrazoli [271], pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli [202].

În încercările noastre de ciclizare ale 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-aryliden-hidrazono-pirazolilor (CIV) am folosit bromul în mediu de acid acetic glacial, în prezența acetatului de sodiu anhidru, iar în cazul compușilor CIV nementionați în literatură, am efectuat și ciclizarea cu tetraacetat de plumb în acid acetic [272].

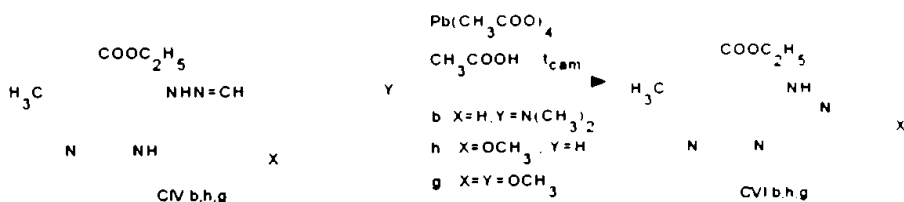
Acțiunea bromului asupra 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazolilor (CIV) are loc diferențiat, în funcție de substituenții prezenți pe nucleul benzenic. Astfel, în cazul substituenților X, Y = H, Cl, NO₂, N(CH₃)₂, OCH₃ (compușii CIVa, b, c, d, e, h) acțiunea bromului, în mediu de acid acetic, în prezența acetatului de sodiu anhidru, decurge conform ec. 3.66, cu formarea unui intermediar de forma CXXXIIa, neizolat:



ec 3.66.

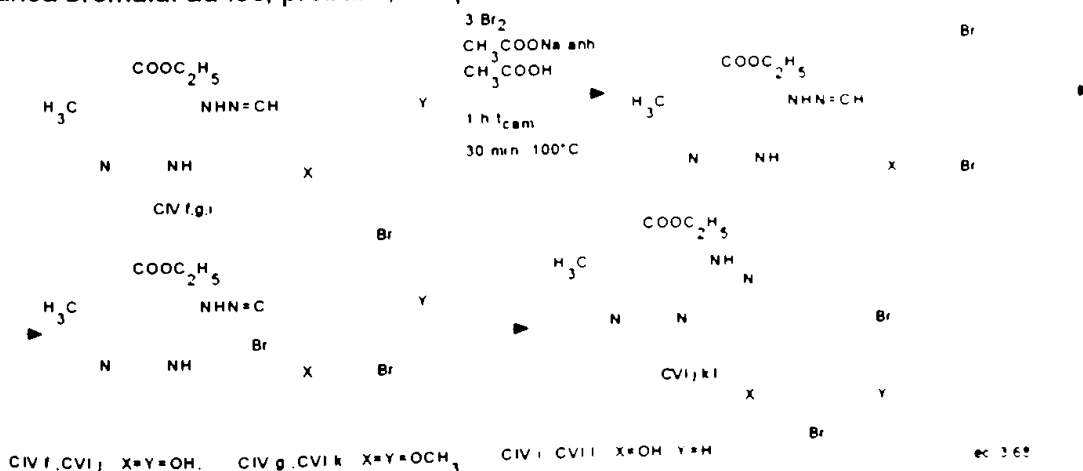
Caracteristicile compușilor CVIa-e, h formați sunt prezentate în tabelul 17 (pag.90) (metoda de sinteză A).

Compușii CVIa, c, d, e prezintă caracteristici similare cu cele descrise în literatură [202], în timp ce pentru confirmarea formării compușilor CVIb, h s-a folosit metoda de dehidrogenare oxidativă cu tetraacetat de plumb [263, 271, 274] a ariliden-hidrazonelor corespunzătoare (CIVb, h) (ec. 3.67); caracteristicile compușilor CIVb, h sunt prezentate în tabelul 17 (pag.90) (metoda de sinteză B).



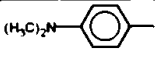
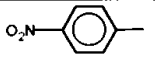
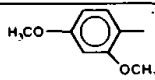
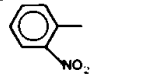
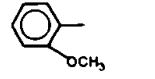
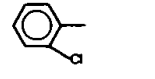
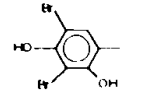
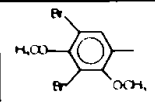
ec 3.67)

În cazul compușilor CIVf, g, i (X = Y = OH; X = Y = OCH₃; X = OH, Y = H) prin acțiunea bromului au loc, probabil, reacțiile descrise în ec. 3.68:



ec 3.68

TABELUL 17. 1H-3-aryl-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli(CVI)

Nr.	Ar	Met. de sint.	η %	p.t. °C	IR[cm ⁻¹]
CVIa	C ₆ H ₅ -	A	83	175-178 (EtOH+ H ₂ O) 175-176 [202]	3200 ν NH, 2990,2930 ν CH ₃ , 1670 ν C=O, 1630 ν N-N=C, 1470, 1450, 1380, 1320 ν N-C 1220,1170, 1100, 1010, 695
CVIb		A B	95 68	209-211 239-240	3450, 3260, 3250 ν NH, 2980, 2930 ν CH ₃ , 1680 ν C=O, 1640, 1610 ν N-N=C, 1500, 1430, 1360, 1320, 1260 ν Aril-N, 1200, 1180 ν Alchil-N, 1100, 810
CVIc		A	95	255-260 259 [202]	3500, 3450, 3250, 3110, 3080 ν NH, 2990, 2930 ν CH ₃ , 1670 ν C=O, 1600 ν N-N=C, 1540 ν C=N, 1520 ν NO ₂ , 1450, 1340, 1270, 1150, 1050, 1010, 850
CVId		B	24	95-110	3320, 3260, 3080, 3000 ν NH, 2930 ν CH ₃ , 2600, 1700, 1640 ν C=O, 1620 ν N-N=C, 1570 ν C=N, 1500, 1450, 1400, 1370, 1300, 1270 ν COC,
CVIe		A	32	225-228 (benzen) 231 [202]	3470, 3350, 3150 ν NH, 2990, 2940 ν CH ₃ , 1670 ν C=O, 1620 ν N-N=C, 1530 ν NO ₂ , 1470, 1450, 1370, 1320, 1230, 1180 ν C=N, 1080, 1010, 920
CVIg		A B	60 83	151-152 (benzen) 145-150	3450, 3100, 3040 ν NH, 2990, 2930 ν CH ₃ , 2750, 1700 ν C=O, 1620 ν N-N=C, 1500, 1450, 1300, 1270 ν COC, 1170 ν C=N, 1100, 1010, 760
CVIh		A	79	180-182 (C ₆ H ₆) 176 [202]	3200 ν NH, 2990, 2930 ν CH ₃ , 1670 ν C=O, 1630 ν N-N=C, 1500, 1450, 1340, 1220, 1180, 1100
CVIi		A	75	302-305 (EtOH)	3500 ν CH, 3200, 3180, 3150, 2960 ν CH ₃ , 1650 ν C=O, 1620 ν N-N=C, 1610, 1470, 1440, 1420, 1360, 1320 1300, 1200 ν C=O, 1180 ν C=N, 1100, 1020, 860
CVIk		A	60	220-224 (EtOH)	3450, 3150 ν NH, 2960, 2930 ν CH ₃ , 2870 ν OCH ₃ ,2650, 1700 ν C=O, 1620 ν N-N=C,1610,570 ν C=N, 1500, 1470, 1430, 1370,1300,1270 ν COC, 1200, 1150, 1100, 1010, 920, 820

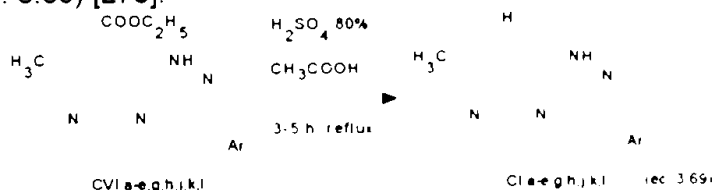
În sprijinul acestei afirmații (ec.e.68) aducem următoarele argumente:

- compușii CIVf,g,i reacționează cu 3 echivalenți de brom / 1 echivalent CIVf,g,i, formând cu randament bun, produși de reacție unitari (CVIj,k,l) (tab. 17)(pag.90).
- în cazul reacției compușilor CIVf,g,i cu o cantitate de brom mai mică decât 3 echivalenți Br₂ / 1 echivalent CIVf,g,i, se formează un amestec de reacție complex, în care, se identifică, prin metoda cromatografiei în strat subțire, compușii CVIj, k, l
- la ciclizarea ariliden-hidrazonei CIVg (X=Y=OCH₃) cu tetraacetat de plumb în acid acetic, se formează pirazolo-triazolul CVIg (ec.3.67), diferit de pirazolo-triazolul CVIk (tabelul 17; metoda de sinteză B)
- compușii CVIj,k,l sunt transformați (cap. 3.7.4.3. și cap. 3.7.4.4.) în coloranții azometinici corespunzători (CX), cu proprietăți spectroscopice diferite de a celorlalți coloranți nebromurați în nucleul benzenic(din poziția 3).

Inercarea de obținere a pirazolo-triazolilor CVIfi prin dehidrogenarea oxidativă cu tetraacetat de plumb în mediu de acid acetic a arilidenhidrazono-pirazolilor corespunzători (CIVf, i) nu a reușit, probabil din cauza oxidării și acetilării nucleelor benzenice substituie cu grupări -OH [263].

3.7.4.3. OBTINEREA 1H-3-ARIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR

Transformarea 1H-3-aril-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazolo-[3,2-c]-triazolilor(CVI) în 1H-3-aril-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii corespunzători (CI), s-a realizat prin hidroliză cu decarboxilare, la încălzirea la reflux, timp de 3-5 ore, cu H₂SO₄ 80% în acid acetic (ec. 3.69) [273]:



Compușii CI obținuți au fost caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent= benzen:acetat de etil= 1:1; identificare: oxidare în vapori de iod și stropire cu sol. alcalină de fenilendiamină substituită XXIV; se formează coloranții azometinici CX) și spectroscopie IR (pastilă KBr).

Folosind această variantă se evită separarea și purificarea 1H-3-aril-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor (CVIII) care se formează în varianta cu hidroliză urmată de decarboxilare (folosită la obținerea compușilor C cu substituenți alchil în loc de aril) (fig.10;cap.3.7), obținându-se randamente mari (tab.18)(pag.92).

Spectrul 1H-RMN al compusului CIa (Ar = C₆H₅) efectuat în soluție CDCl₃ confirmă structura acestuia: δ(ppm): 2.4 (CH₃), 5.5(CH_{ClCl}), 7.48(CH_{Ar}), 8.48(CH_{Ar}), 12.35(NH).

MJC

10-NOV-94 15: 11: 06

62957, ARD1-16, ROGER

1.000

2.567

4.028

1.155

5.108

1.571



DFILE SAVING

OBNUC 1H

EXMOD NON

OFR 89.45 MHz

POINT 16384

FREQU 2701.2 Hz

SCANS 8

SLVNT CDCL3


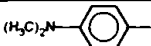
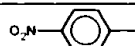
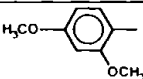



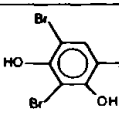
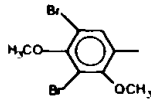
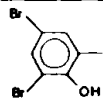
EXREF 0.00 ppm

OPERATOR : SB



PPM

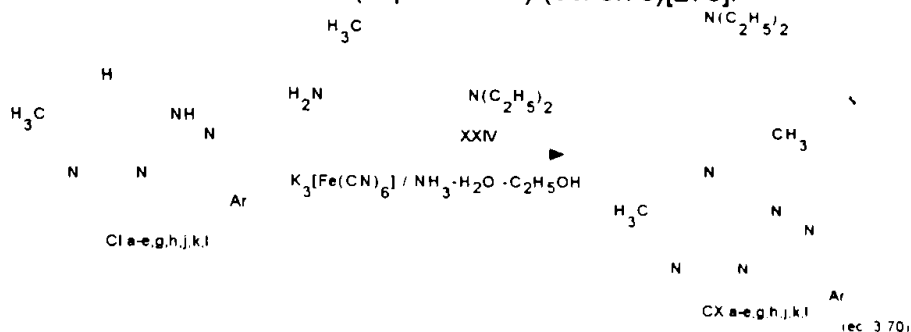
TABELUL 18. 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (Cl)

Nr.	Ar	η %	p.t.°C	IR[cm ⁻¹]
Cl.a		40	215-220 216-217 [202]	3140, 3060 ν NH, 2960, 2930 ν CH ₃ , 2800,2750, 1600 ν N-N=C, 1500, 1480, 1340,1320, 1250, 1180, 1080, 1010
Cl.b		90	220-222	3140, 3100 ν NH, 2980, 2930 ν CH ₃ , 2800,1700, 1610 ν N-N=C, 1510, 1480, 1430, 1360, 1330, 1240 ν C-N, 1200, 1180 ν Calch-N, 1080, 1060
Cl.c			257-267 (EtOH) 305 [202]	3150, 3080 ν NH, 2980, 2930 ν CH ₃ , 2840,1660, 1610 ν N-N=C, 1600, 1520 ν NO ₂ , 1480, 1440, 1340, 1230, 1170, 1100, 1070, 1010
Cl.d		98	156-159 (*)	3420, 3380, 3240, 3140, 3110, 3010 ν NH,2960, 2930 ν CH ₃ , 2840, 1610 ν N-N=C, 1580 ν C=N, 1510, 1460, 1430, 1310, 1260 ν COC, 1210 ν CO, 1060, 1020, 1000
Cl.e		62	196-203 197 [202]	3420, 3110, 3060 ν NH, 2940 ν CH ₃ , 1600 ν N-N=C, 1580 ν C=N, 1530 ν NO ₂ , 1340, 1230, 1180, 1080, 1000
Cl.g		97	182-190 (*)	3450, 3260, 3160, 3140, 3120 ν NH, 3000, 2930 ν CH ₃ , 2840, 1610 ν N-N=C, 1590 ν C=N, 1500, 1460, 1430, 1370, 1350, 1320,1280 ν COC, 1250, 1120, 1050, 1020, 1000
Cl.h		73	179-182 (EtOH:H ₂ O) 184 [202]	3200, 3130, 3060 ν NH, 2960, 2930 ν CH ₃ , 2800, 1600 ν N-N=C, 1490, 1450, 1380, 1360, 1260, 1230, 1170, 1150, 1080, 1060,1020,1000
Cl.i		76	135-147 (brut)	3600 ν OH, 3320, 3120, 1600 ν N-N=C, 1460, 1370, 1320, 1290 ν CO, 1210, 1160, 1010
Cl.k		93	240-242	3240, 3160, 3010 ν NH, 2930 ν CH ₃ , 2850, 1600 ν N-N=C, 1500, 1470, 1460, 1430, 1380, 1310, 1280 ν COC, 1210 ν CO, 1180, 1140, 1060, 1020
Cl.l		95	233-237 (MeOH-H ₂ O)	3390 ν NH,OH, 3140, 3080, 2930 ν CH ₃ , 1600 ν N-N=C, 1500, 1460, 1420, 1380, 1360, 1260, 1220 ν CO, 1180, 1100, 1020

* Purificare prin dizolvare în HCl diluat și neutralizare cu sol. Na₂CO₃

3.7.4.4. OBTINEREA COLORANȚILOR AZOMETINICI (CX)
 DERIVATI DIN 1H-3-ARIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLI (CI)
 SI 4,4-DIETIL-2-METIL-p-FENILENDIAMINA (XXIV)

Obținerea coloranților azometinici (CX) derivați din 1H-3-aril-6-metil-pirazo-
 [3,2-c]-s-triazoli (CI) se efectuează similar cu cea a derivaților 3-alkil substituiți (C),
 folosind metoda descrisă anterior (cap. 3.7.3.6.) (ec. 3.70)[273]:



Coloranții obținuți au fost purificați prin recristalizare din alcool etilic și caracterizați prin cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent= benzen:acetat de etil= 1:1) și spectroscopie în domeniul vizibil (soluție în acetat de etil), rezultatele fiind prezentate în tabelul 19.

TABELUL 19. Coloranți azometinici (CX) derivați din 1H-3-aril-6-metil-
 -pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli și 4,4-dietil-2-metil-p-fenilendiamină

Nr.	Ar.	$\lambda_{max}[nm]$	$\epsilon \times 10^{-4}$
CXa		552	6,23
CXb		560	5,7
CXc		570 [202]	
CXd		536,5	8,6
CXe		551	3,85
CXg		536,5	3,45
CXh		541	5,26
CXi		573	8,6
CXk		576	
CXI		576	7,88

3.7.5. CONCLUZII ASUPRA FORMATORILOR DE CULOARE 1H-3-ALCHIL(ARIL)-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLICI

A. S-a îmbunătățit metoda de obținere a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului (CXVIa) prin efectuarea condensării tiosemicarbazidei cu α -cloroacetilacetat de etil într-o singură etapă de sinteză [265], față de indicația din literatură în care se separau doi intermediari.

B. Prin studiul sintezei și proprietăților 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului și ale 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benziliden-hidrazino-pirazolului (CXXIIa) s-au stabilit următoarele [265]:

B1. la condensarea succesivă a tiocarbonhidrazidei cu benzaldehidă, α -cloro-acetilacetat de etil și încălzire cu hidrat de hidrazină, nu se formează 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CIIa) așa cum se afirmă în literatură [209], ci 1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-hidrazino-pirazol (CXXIV);

B2. hidroliza selectivă a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazonopirazolului (CXXIIa) la 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CIIa) se efectuează, cel mai convenabil cu HCl diluat și antrenare cu abur. Aceasta poate constitui o variantă convenabilă de obținere a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (prin condensarea într-o singură etapă de sinteză a tiocarbonhidrazinei cu benzaldehidă și α -cloroacetilacetat de etil, urmată de hidroliză selectivă cu HCl diluat și antrenare cu abur) față de condensarea (într-o singură etapă de sinteză) tiosemicarbazidei cu α -cloroacetilacetat de etil, urmată de diazotare și reducerea sării de diazoniu;

B3. acțiunea H_2SO_4 conc. la $100^\circ C$ asupra 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului, conduce la 1H-3-metil-4-carboxi-5-benzilidenhidrazono-pirazol (CXXVI).

B4. acțiunea $NaOH$ 2N asupra 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului (CIIa) conduce la 1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazol (CXXVII).

C. Au fost sintetizați printr-o succesiune de trei etape de sinteză, un număr de trei formatori de culoare 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolici-3-ail substituiți. Coloranții azometinici derivați din aceștia și 2-metil-4-dietil-p-fenilendiamină, prezintă un singur maxim de absorbție în domeniul vizibil, situat între 527-533 nm și un coeficient molar de extincție până la 10^5 .

Stabilitatea la lumină a acestor coloranți este redusă, (observată prin decolorarea plăcilor cromatografice după 24 de ore) fapt ce a determinat sinteza derivaților pirazolo-[3,2-c]-s-triazolici-3-ail substituiți, la care, prin introducerea substituenților adecvați în nucleul benzenic, să se poată deplasa maximul de absorbție spre lungimea de undă necesară (aprox. 530 nm).

D. Prin extinderea condensării tiocarbonhidrazidei cu benzaldehidă și α -cloro-acetilacetat de etil la benzaldehyde substituite am constatat că reacția tiocarbonhidrazidei cu benzaldehyde substituite și α -cloroacetilacetat de etil, reprezintă o metodă preparativă atractivă de obținere a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-ailidenhidrazono-pirazolilor (CVI), intermediari de bază în prepararea 1H-3-ail-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor (CI) [269].

E. Ciclizarea 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-ailidenhidrazono-pirazolilor (CVI) sub acțiunea bromului în prezența acetatului de sodiu anhidru, în mediu de acid acetic glacial [272], are loc diferențiat, în funcție de substituenții prezenți pe nucleul benzenic, astfel:

E1. În cazul prezenței substituenților Cl, NO₂, N(CH₃)₂, OCH₃ (o singură grupare), ciclizarea conduce la 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolii corespunzători.

E2. În cazul prezenței grupelor -OH sau a două grupări -OCH₃, ciclizarea conduce la 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli dibromurați în nucleul benzenic.

F Coloranții azometinici derivați din 1H-3-aryl-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazoli (Cl) și 2-metil-4-dietil-p-fenilendiamină, prezintă un singur maxim de absorbție în domeniul vizibil, situat între 536-576 nm și un coeficient molar de extincție cuprins între $3,4-8,6 \times 10^4$ [273]. Stabilitatea la lumină a acestor coloranți azometinici este superioară celor cu substituenți 3-alkil.

G. Efectul substituenților din nucleul benzenic (poz. 3) asupra poziției maximului de absorbție este cel cunoscut: substituenții cu efect atrăgător de electroni deplasează batocrom, iar cei cu efect donor de electroni, hipocrom. În cazul prezenței substituenților în poziția orto a nucleului benzenic, se observă o deplasare hipsocromă a maximului de absorbție al colorantului azometinic corespunzător față de colorantul cu nucleu benzenic nesubstituit; aceasta se poate explica prin împiedicarea extinderii conjugării electronilor π asupra nucleului benzenic.

H. Dintre coloranții azometinici sintetizați, cei cu substituenți metoxi (CXd, CXg) posedă proprietățile spectroscopice necesare testării pentru utilizare la fabricarea materialelor fotosensibile color ($\lambda_{\max} = 536,5$ nm), urmând ca, pentru asigurarea compatibilității cu emulsia fotografică să se înlocuiască grupa metoxi cu grupări alcoxi conținând grupări antidifuzie.

4. DESCRIEREA PARTII EXPERIMENTALE

4.1. MATERII PRIME UTILIZATE; PROVENIENTA SI PREPARAREA

Materiile prime utilizate în realizarea părții experimentale au fost materii prime comerciale sau au fost sintetizate de noi.

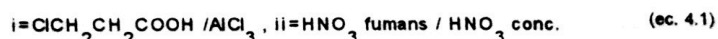
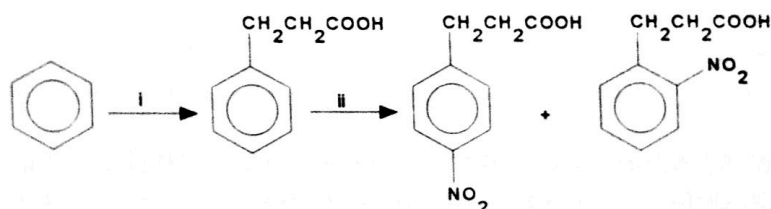
Calitatea și proveniența materiilor prime utilizate a fost: p.a. (Reactivul), p.a. (Chemapol, Merck, Fluka), pentru sinteză (Merck); la sinteza derivaților pirazonici prezentați în cap. 4.2-4.5 s-au utilizat materii prime tehnice, cu calitate confirmată conform STAS în vigoare.

Au fost preparate și caracterizate de noi materiile prime prezentate în continuare.

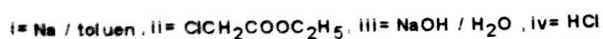
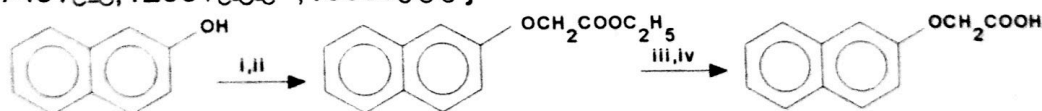
a) Clorurile acide VIIa-h au fost preparate prin reacția acizilor carboxilici corespunzători cu SOCl_2 ; clorurile acide VIId, e, f au fost purificate prin distilare în vid, celelalte au fost utilizate fără purificare.

b. Acidul 3-(p-nitrofenil)-propionic folosit la prepararea clorurii VIIh, a fost sintetizat prin succesiunea de reacții din ec. 4.1, fiind caracterizat prin p.t.=159-164°C, lit=164-165°C și spectroscopie IR {[cm^{-1}] 1600 $\nu_{\text{C=O}}$; 1505 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{as}}}$; 1350 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{s}}}$ }

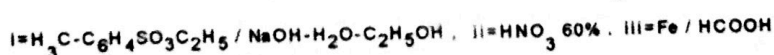
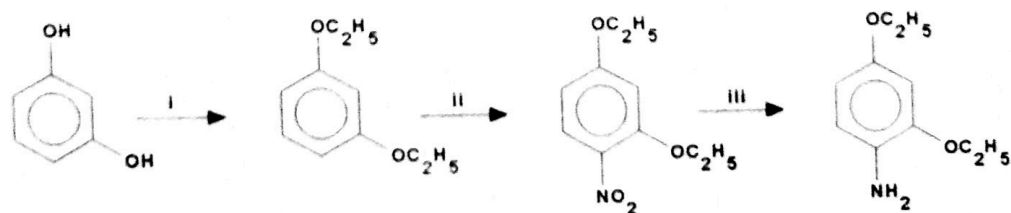
Acidul β -cloropropionic a fost obținut printr-o metodă originală[276], iar acidul β -fenil-propionic și acidul β -(p-nitrofenil)propionic, urmând indicațiile din literatură[277,278].



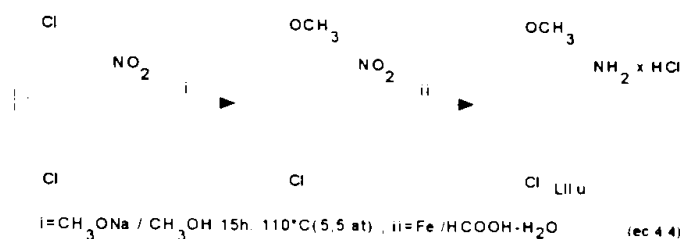
c) Acidul β -naftoxi-acetic, folosit la prepararea clorurii VIIg, a fost sintetizat urmând modul general de lucru pentru sinteza eterilor asimetrici [279] conform reacțiilor din ec. 4.2, fiind caracterizat prin p.t = 154-154,5°C, lit [275] = 156°C (H_2O) și spectroscopie IR {[cm^{-1}] 1745 $\nu_{\text{C=O}}$; 1255 $\nu_{\text{C-O-C}^{\text{as}}}$; 1080 $\nu_{\text{C-O-C}^{\text{s}}}$ }



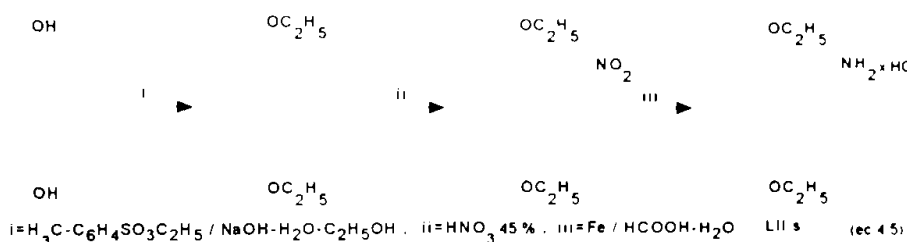
c) 2,4-Dietoxianilina (LIIP) a fost preparată prin succesiunea de reacții din ec. 4.3 și caracterizată prin p.t. { 204-207°C (clorhidrat); lit. = 198°C [275] } și spectroscopie IR { 2970 ν_{CH_3} ; 2800 $\nu_{\text{NH}_3^+}$; 1210 $\nu_{\text{COC}^{\text{as}}}$; 1050 $\nu_{\text{COC}^{\text{s}}}$ }, iar intermediarii, 1,3-dietoxi-benzen, prin p.f.=97-101°C / 6mmHg și $n_D^{20}=1,5090$ și 2,4-dietoxi-nitrobenzenul, prin: p.t.=81-82°C, lit.=85°C [275] IR { 2970 ν_{CH_3} ; 1510 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{as}}}$; 1350 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{s}}}$; 1250 $\nu_{\text{COC}^{\text{as}}}$; 1050 $\nu_{\text{COC}^{\text{s}}}$ }



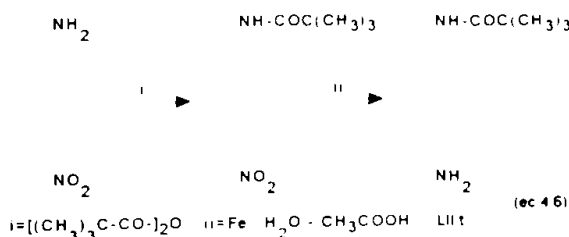
d) 2-Metoxi-5-cloroanilina (LII u) a fost preparată prin succesiunea de reacții din ec. 4.4 și caracterizată prin p.t.{226-229°C (clorhidrat)} și spectroscopie IR { 2800 $\nu_{\text{NH}_3^+}$; 2600 $\nu_{\text{NH}_3^+}$; 1370 $\nu_{\text{COC}^{\text{as}}}$; 1020 $\nu_{\text{COC}^{\text{s}}}$ }, iar intermediarul 2-nitro-4-cloroanisolul, prin p.t.{92-94°C; lit.=98°C[275]},



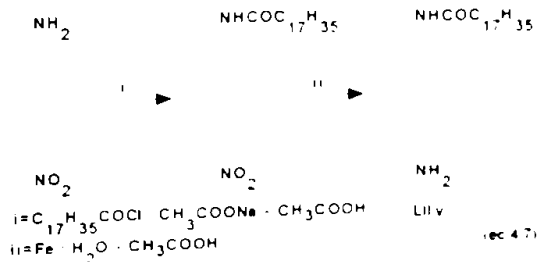
e) 2,5-Dietoxi-anilina (LII s) a fost preparată prin succesiunea de reacții din ec. 4.5 și caracterizată prin p.t.{187-189°C (clorhidrat)} și spectroscopie IR {2970 ν_{CH_3} ; 2900 $\nu_{\text{NH}_3^+}$; 1250 $\nu_{\text{COC}^{\text{as}}}$; 1050 $\nu_{\text{COC}^{\text{s}}}$ } iar intermediarii, 1,4-dietoxibenzen prin p.t.{64-68°C} spectroscopie IR { 2970 ν_{CH_3} ; 1250 $\nu_{\text{COC}^{\text{as}}}$; 1050 $\nu_{\text{COC}^{\text{s}}}$ }, iar 2,5-dietoxi-nitrobenzenul prin p.t.{ 46-48°C lit.49°C[275]} și spectroscopie IR {2970 ν_{CH_3} ; 1530 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{as}}}$; 1360 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{s}}}$; 1260 $\nu_{\text{COC}^{\text{as}}}$; 1050 $\nu_{\text{COC}^{\text{s}}}$ }



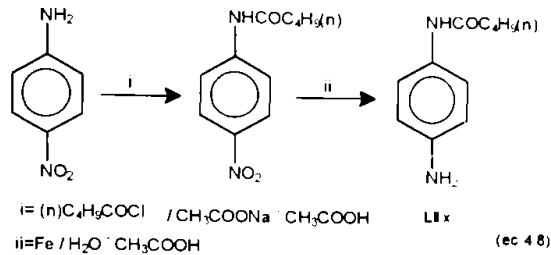
f) 4-Pivaloilamino-anilina (LII t) a fost preparată prin succesiunea de reacții din ec. 4.6 și caracterizată prin p.t.{113,5-114°C (H₂O)} și spectroscopie IR {3400, 3300 ν_{NH_2} ; 2960 ν_{CH_3} ; 1650 $\nu_{\text{C=O}}$; 1500 δ_{NH} ; 1250 $\nu_{\text{t-Bu}}$ }. Caracterizarea 4-nitro-pivaloilanilinei, intermediare, s-a efectuat prin p.t.{160-162°C} și spectroscopie IR {3300 ν_{NH} ; 2970 ν_{CH_3} ; 2840 $\nu_{\text{CH}_3^{\text{s}}}$; 1680 $\nu_{\text{C=O}}$; 1350 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{s}}}$; 1250 $\nu_{\text{t-Bu}}$ }.



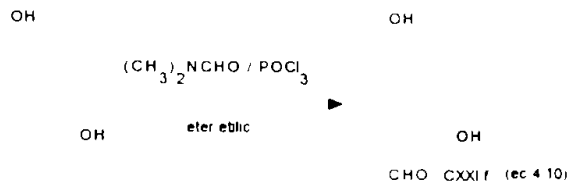
g) 4-Stearoilamino-anilina (LII v) a fost preparată prin succesiunea de reacții din ec. 4.7 și a fost caracterizată prin p.t.{103-110°C} și spectroscopie IR {3400 $\nu_{\text{NH}_2^{\text{as}}}$; 3300 $\nu_{\text{NH}_2^{\text{s}}}$; 2950 ν_{CH_3} ; 2920 $\nu_{\text{CH}_2^{\text{as}}}$; 2870 $\nu_{\text{CH}_2^{\text{s}}}$; 1650 $\nu_{\text{C=O}}$ }, iar 4-nitro-stearoilanilina intermediară prin p.t. {172-180°C} și spectroscopie IR {3300 ν_{NH} ; 2960 ν_{CH_3} ; 2920 $\nu_{\text{CH}_2^{\text{as}}}$; 2860 $\nu_{\text{CH}_2^{\text{s}}}$; 1710 $\nu_{\text{C=O}}$; 1520 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{as}}}$; 1370 $\nu_{\text{NO}_2^{\text{s}}}$ }.



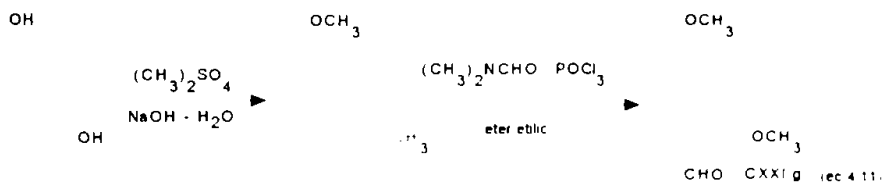
h) 4-Butiroilamino-anilina (LIx) a fost preparată prin succesiunea de reacții din ec. 4.8 și a fost caracterizată prin p.t. {81-84°C} și spectroscopie IR {3370 $\nu_{\text{NH}_2^{\text{as}}}$; 3280 $\nu_{\text{NH}_2^{\text{s}}}$; 2960 ν_{CH_3} ; 2930 $\nu_{\text{CH}_2^{\text{as}}}$; 2870 $\nu_{\text{CH}_2^{\text{s}}}$; 1630 $\nu_{\text{C=O}}$ }.



i) 2,4-Dihidroxibenzaldehida (CXXIf) a fost preparată prin formilarea Villsmeyer a rezorcinei cu N,N-dimetilformamidă și POCl₃ în eter etilic (cf. ec. 4.10), modificând rețeta descrisă în literatură [280] și a fost caracterizată prin p.t. {134-136°C (H₂O); lit. 135-136°C}.



j) 2,4-Dimetoxibenzaldehida (CXXIg) a fost preparată (prin succesiunea de reacții din ec. 4.11) prin formilarea Villsmeyer a 1,3-dimetoxibenzenului cu N,N-dimetilformamidă și POCl₃, urmând rețeta din literatură [279] și a fost caracterizată prin p.t. {68-71°C (CH₃OH 50%); lit. 70°C}. 1,3-Dimetoxibenzenul a fost preparat conform unei rețete generale de metilare a fenolilor.

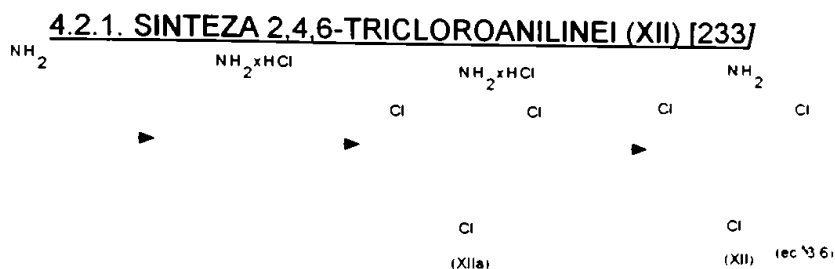


k) Tiosemicarbazida (CXI) și α-cloroacetilacetatul de etil (CXII), au fost preparați și caracterizați conform rețetelor din literatură [281, 282]; tiocarbonhidrazida (CXIII) a fost preparată prin condensarea sulfurii de carbon cu exces de hidrat de hidrazină [283].

Caracterizarea produșilor prezentați în capitolele 3 și 4 s-a realizat prin:

- puncte de topire ; determinate prin metoda Boëtius.
- cromatografie în strat subțire; s-au folosit, în exclusivitate, plăci cu silicagel 60 Merck.
- analize elementare; pentru compușii pirazolonici din cap. 4.2 - 4.5 au fost efectuate la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca.
- spectroscopie UV-VIS; pentru compușii pirazolonici din cap. 4.2 - 4.5 au fost realizate la Spectrofotometrul "Specord UV-VIS" Carl Zeiss Jena iar pentru ceilalți compuși la spectrofotometrul "M40" Carl Zeiss Jena.
- spectroscopie IR; realizate la spectrofotometrul "Specord 75IR" Carl Zeiss Jena.
- spectroscopie 1H-RMN; realizate de către "Maybridge Chemical Co." Anglia la spectrometrul JNM-EX90A-FT-NMR la 89,45 MHz.

4.2. SINTEZA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-AMINO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONEI (VI) SI A FORMATORILOR DE CULOARE DERIVATI (I, II)



Intr-un balon de 1 l prevăzut cu agitator cu turație mare, refrigerent, prevăzut cu dispozitiv de separare azeotropă și baie de răcire-încălzire, se introduc 36,4 părți anilină, 500,0 părți cloroform și 51,0 părți acid clorhidric concentrat.

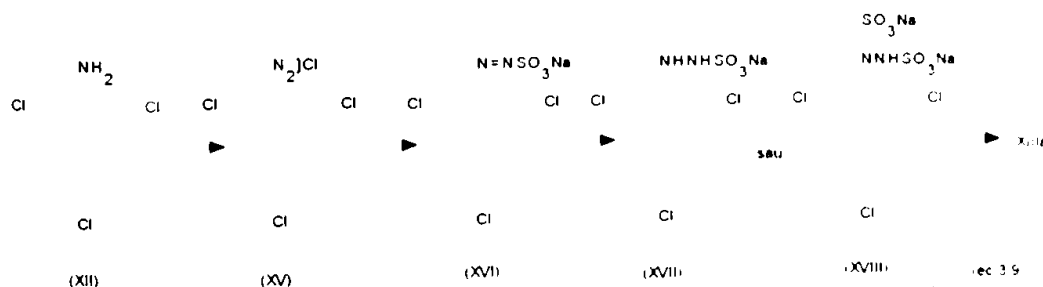
Emulsia formată se încălzește la reflux cu agitare foarte puternică, până nu se mai separă apă în separator. Suspensia fină albă formată, se răcește cu agitare, la temperatura camerei. Se barbotează, în 3-5 ore, la o temperatură cuprinsă între 20°C și 80°C, cu agitare energetică, 50 părți clor (uscat prin barbotare în acid sulfuric concentrat). Suspensia fină alb-gălbuie formată, se mai agită o oră, încălzind apoi la reflux timp de 30 minute. După răcire la temperatura camerei, se barbotează aer pentru a elimina excesul de clor, apoi se spală succesiv amestecul de reacție cu 2 x 250 ml HCl 15% și 250 ml apă.

Soluția cloroformică se anhidrizează cu 20g Na₂SO₄ anhidru și se filtrează; se distilă cloroformul la presiune redusă, iar reziduiul vâscos rămas, se recristalizează din benzină de extracție. Se obțin 50-60 g 2,4,6-tricloroanilină, sub formă de cristale cafenii cu p.t. = 74-76°C; lit. 78°C [230]. Randament 65-84%.

În cazul în care recristalizarea 2,4,6-tricloroanilinei se efectuează din alcool metilic, se obțin cristale aproape incolore.

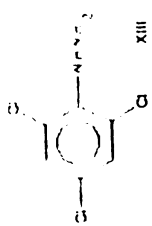
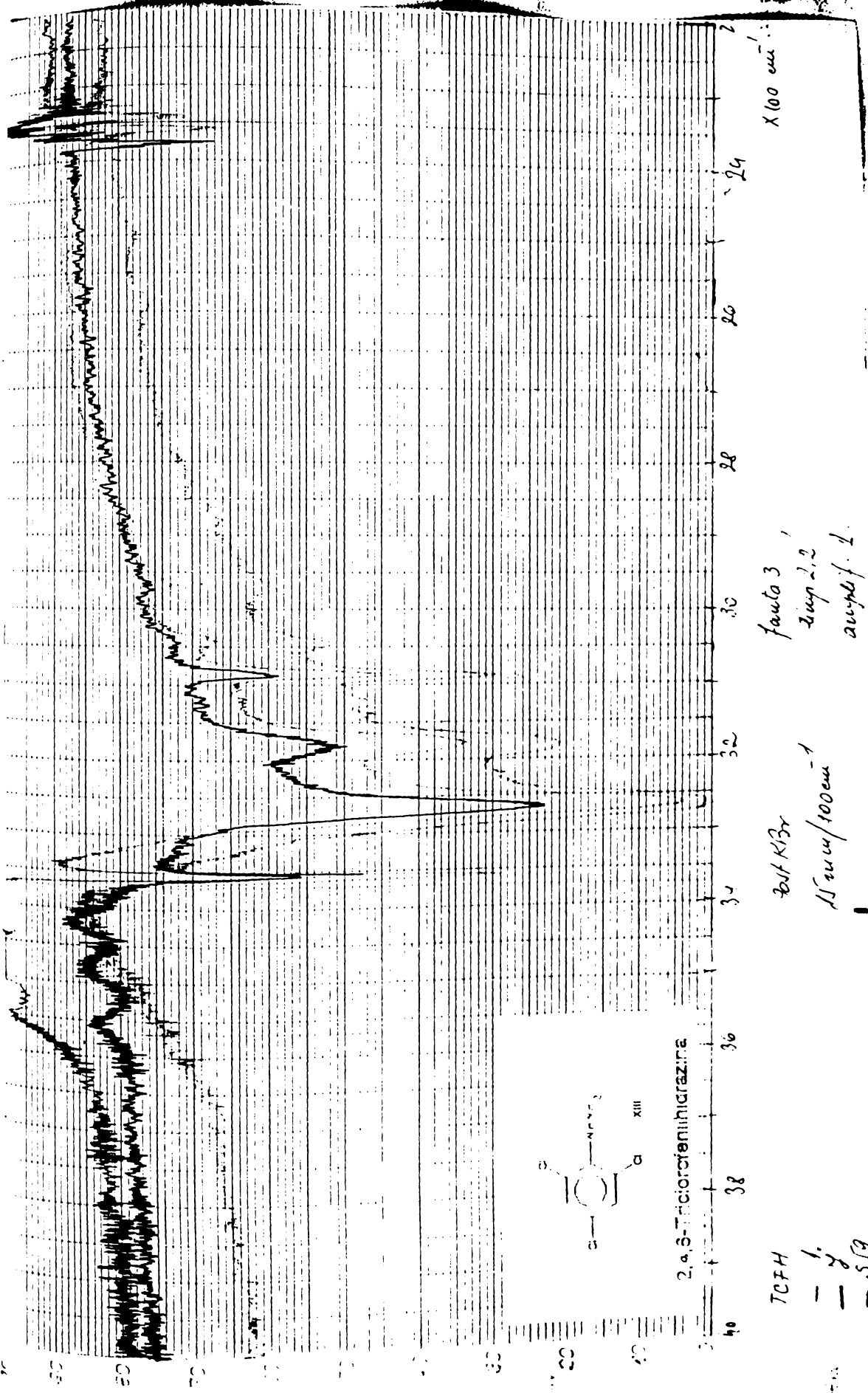
Obs. În varianta tehnologică a acestei rețete se utilizează CCl₄ în loc de CHCl₃ iar soluția de 2,4,6-tricloroanilină în tetraclorură de carbon se folosește la prepararea 2,4,6-triclorofenilhidrazinei, așa cum se obține după spălările cu HCl 15% și apă.

4.2.2. SINTEZA 2,4,6-TRICLOROFENILHIDRAZINEI (XIII) [240]



Intr-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, baie de apă-gheață, la o soluție de 27g 2,4,6-tricloroanilină în 175 ml tetraclorură de carbon, se adaugă 41 ml HCl conc.

Suspensia-emulsia de clorhidrat de 2,4,6-tricloroanilină formată se răcește la 0°C și se diazotează în aproximativ 2 ore cu o soluție de 10,4g NaNO₂ în 14 ml apă. După perfectare timp de 90 minute la 0-5°C, se separă soluția apoasă de sare de diazoniu, iar soluția de CCl₄ se extrage de 5 ori cu 60 ml apă rece (0-5°C). Soluțiile apoase se adaugă în 30-60 minute, cu agitare energetică, la o soluție formată din 69g

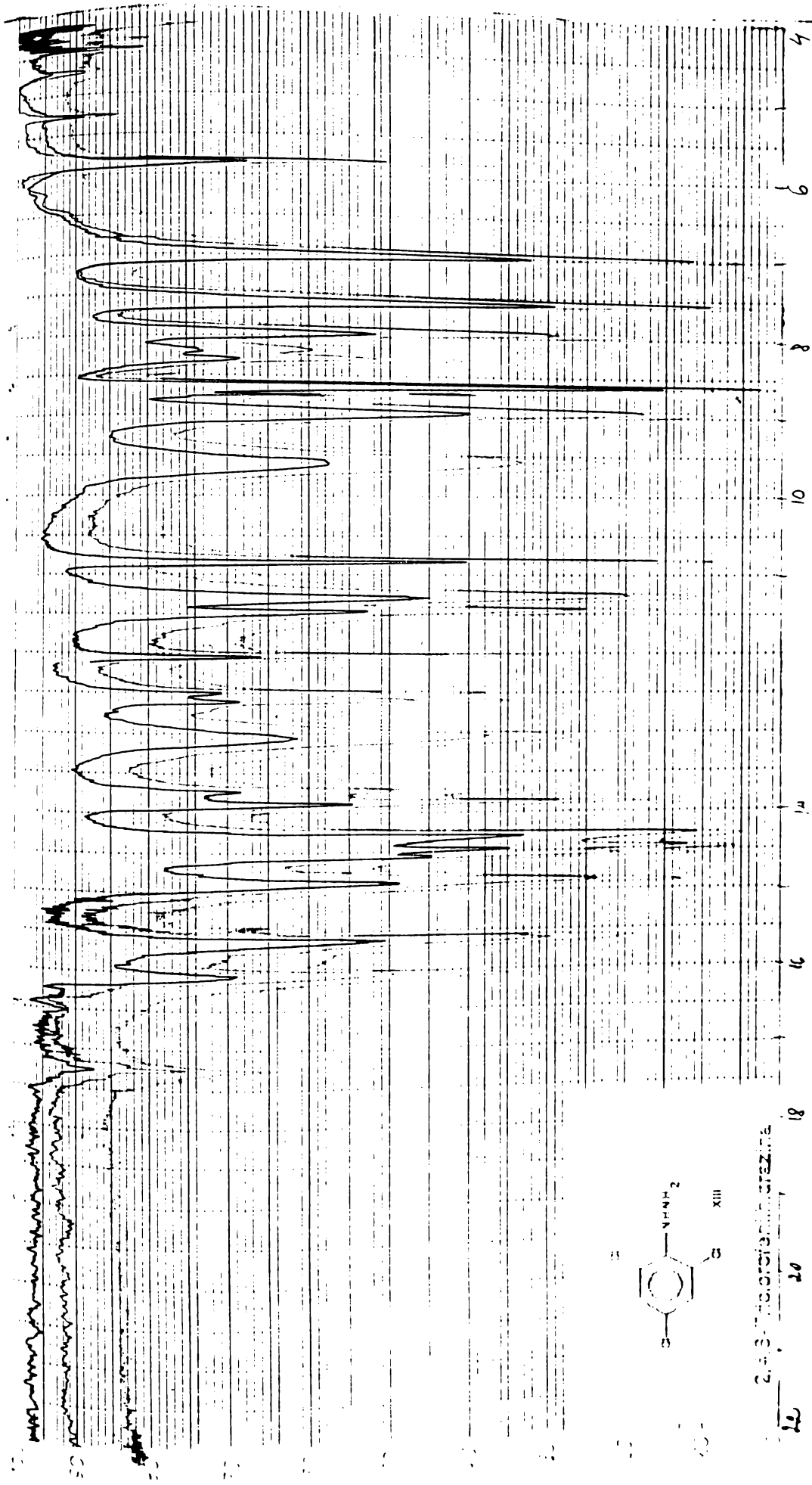


2,4,6-trichlorofenilhidrazina

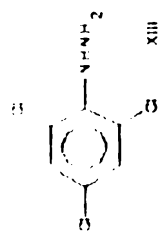
TCFH
 - 1.
 - 2.
 - 519

fauto 3
 imp 2,2
 amp. 1.

20% KBr
 15 cm w / 100 cm⁻¹



2,4,6-TRICHLOROANILINE (XIII)



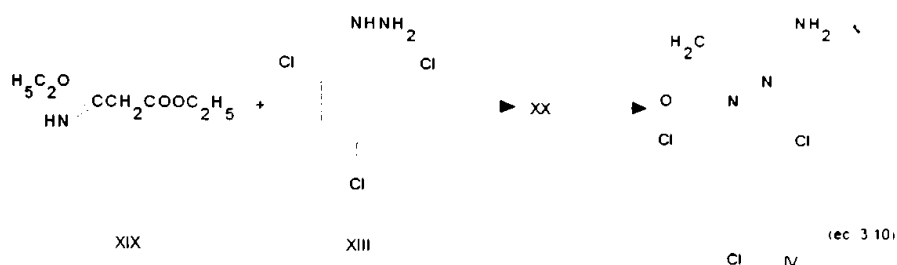
TCFH
 - 1
 - 2
 - 5/2

Part 133
 15 mm / 100 cm⁻¹

-Lanta 3
 -Time 2.2
 -width 1.

La o soluție de 17 g NaHCO_3 în 75 ml apă, se adaugă 75 ml benzen și se răcește sub 10°C . Se adaugă în porții mici, în 30-60 minute, cu agitare, menținând temperatura sub 10°C , 26 g clorhidrat de β -imino- β -etoxi-propionat de etil (XIXa). Emulsia formată se separă rapid, iar soluția apoasă se mai extrage cu 25 ml benzen. Soluțiile benzenice de β -imino- β -etoxi-propionat de etil (XIX) se anhidrizează cu 10 g Na_2SO_4 anh. timp de 24 ore. După filtrare, soluția benzenică se folosește ca atare la faza următoare.

4.2.3.3. SINTEZA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-AMINO-5-PIRAZOLONEI (IV) [242]

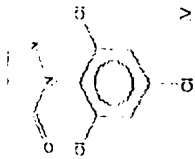


Soluția benzenică de β -imino- β -etoxi-propionat de etil (XIX) (care conține aprox. 0,13 mol produs) este concentrată la presiune redusă, la o temperatură sub 70°C . Rezidul uleios rămas după îndepărtarea completă a benzenului, se dizolvă în 60 ml alcool metilic. La soluția incoloră formată, se adaugă 21,15 g (0,1 mol) 2,4,6-tricloro--fenilhidrazină și 2 ml acid acetic, agitând 15 minute la temperatura camerei. În cazul în care nu se formează soluție, se încălzește 15 minute la 40°C . La soluția gălbuie formată, se adaugă, la temperatura camerei, în aproximativ 30 minute, o soluție formată prin dizolvarea a 4,6 g Na în 50 ml alcool metilic (sau 8g NaOH în 100ml alcool metilic). Soluția roșie rezultată se încălzește la reflux, 45 minute, se decolorează cu 0,25 g cărbune activ și 0,25 g diatomită și se filtrează la cald. Filtratul roșu închis se răcește la temperatura camerei și se picură cu agitare energetică într-o soluție de 40 ml HCl conc., 250 ml apă și 250 g gheață.

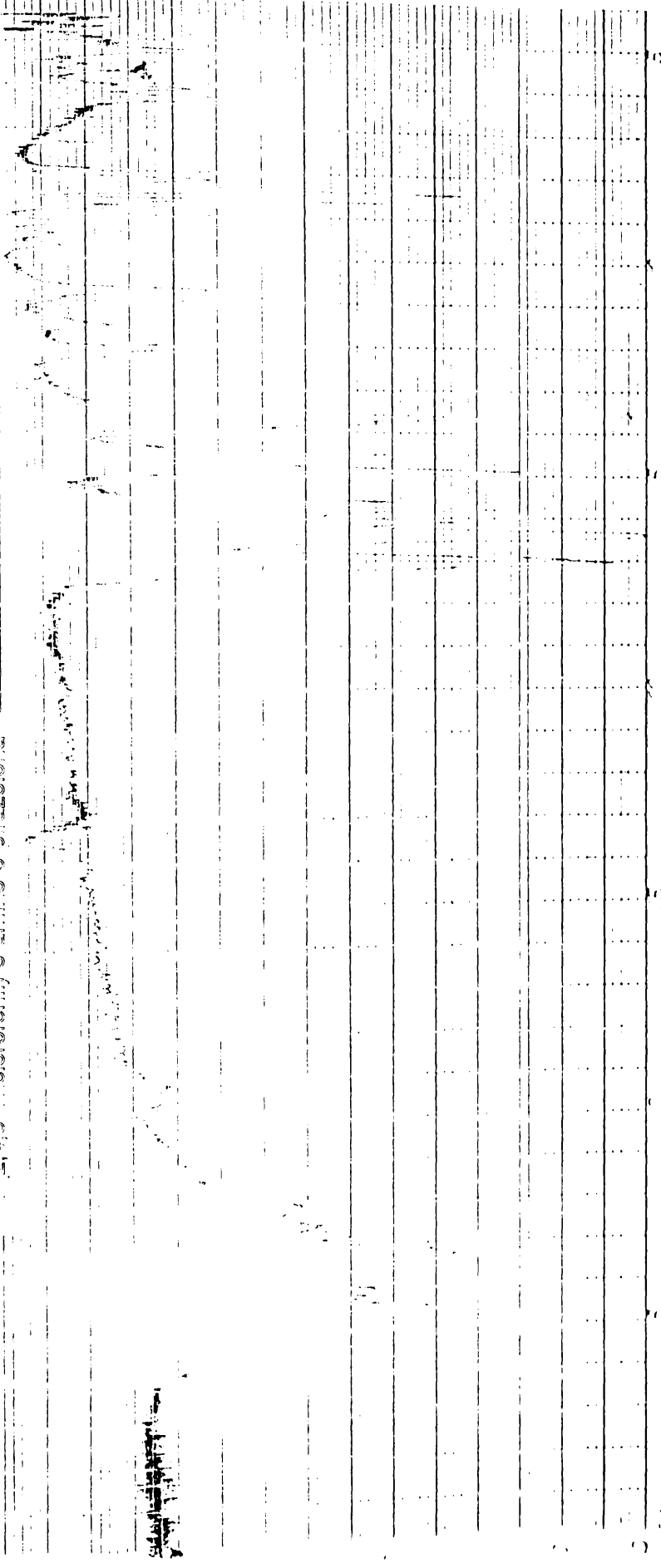
Suspensia cafenie formată se filtrează, iar produsul brut (IV), umed, se suspendă timp de 1 oră, la 70°C , în 300ml apă. După filtrare la $60\text{--}70^\circ\text{C}$, produsul obținut se usucă la $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Se obțin 24,5 g 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-amino-5-pirazolonă (IV), sub formă de pulbere albă-slab maronie, cu p.t. $220\text{--}226^\circ\text{C}$, față de $223\text{--}226^\circ\text{C}$ al produsului etalon.

Cromatografia în strat subțire [silicagel 60 Merck; eluent = benzen metanol = 7 : 3; identificare în vapori de iod sau stropire cu sol. alcoolică 5% de p-dimetilamino-benzaldehidă (reactiv pentru identificarea grupărilor amino)] indică 1 spot și trei urme de impurități, fiind identică cu a produsului etalon. Spectrul IR (pastilă KBr) indică de asemenea identitatea cu produsul etalon.

Sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-nitro-benzamido)-5-pirazolonei (V) și sinteza 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino-benzamido)-5-pirazolonei (VI), s-a efectuat conform rețetelor din literatură [39], (ec. 3.12 și ec. 3.13).



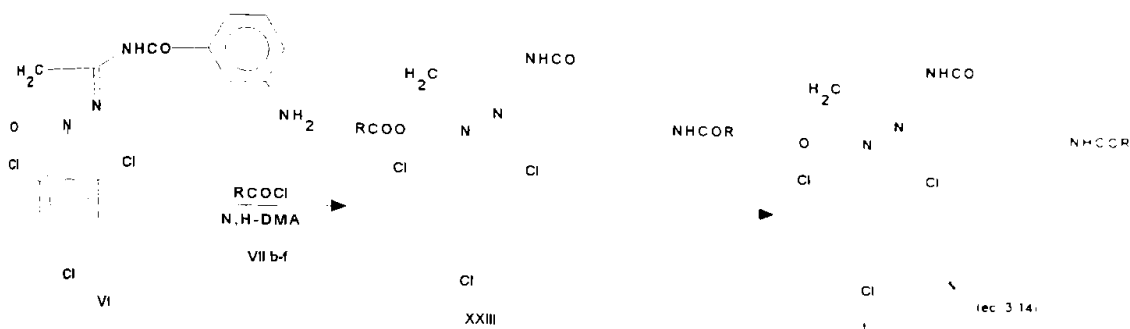
2,4,6-Tribromo-3-pyridinol



5.000 CM

$\lambda_{max} = 1500 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{max} = 1650$
 $\tau = 2.2$

**4.2.4. SINTEZA FORMATORILOR DE CULOARE MAGENTA DIN CLASA
1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-ACILAMINO-BENZAMIDO)-5-PIRAZOLONEI (I)[154]**

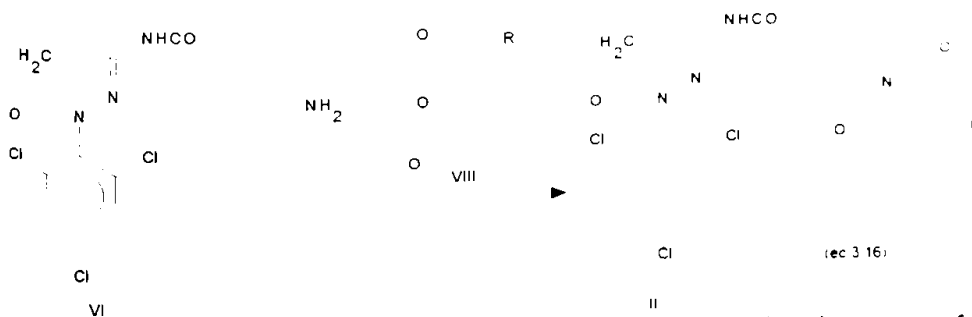


Intr-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, refrigerent descendent, baie de încălzire, la o soluție formată din 39,8g(0,1 mol) 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino-benzamido)-5-pirazolonă (VI) și 15,2 ml (0,12 mol) N,Ndimetil-anilină în 150 ml acetat de etil, se picură, fără răcire, o soluție de 0,11 mol clorură acidă VIIa-g în 50 ml acetat de etil. Amestecul de reacție se încălzește la reflux timp de o oră. După răcirea soluției rezultate la 50-60°C (în cazul folosirii clorurilor acideVIId-f), sau la temperatura camerei (în cazul folosirii clorurilor acide VIIa-c, f), aceasta se spală succesiv cu 50 ml apă, 2 x 50 ml HCl 15%, 50 ml sol. NaCl 15%, după care se anhidrează cu 10 g Na₂SO₄ anh. După filtrarea Na₂SO₄, soluția de acetat de etil se concentrează la presiune redusă, reziduiul rămas fiind recristalizat din alcool etilic absolut. In acest fel se obțin compușii Id-f, prezentați în tabelul 1. (cap. 3.2.6).

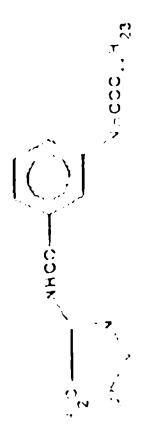
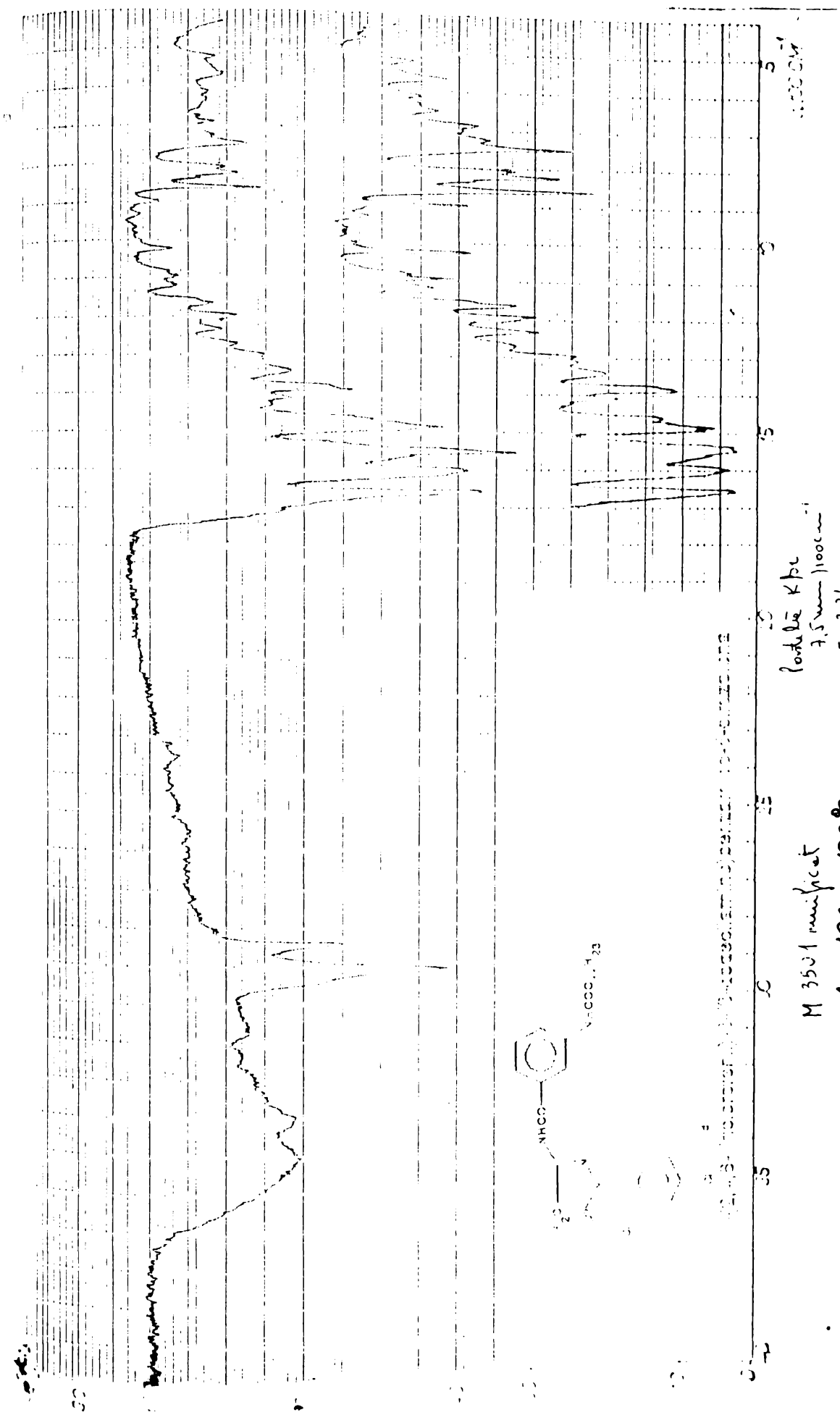
Compușii Ia-c,g ,obținuți sub formă de ulei (după concentrarea soluției de acetat de etil), nu au putut fi cristalizați din solvenții uzuali (alcool metilic, alcool etilic, acetonitril, benzină de extracție), avînd însă o puritate destul de bună.

Cromatografia în strat subțire a formatorilor de culoare Ia-f , a fost realizată pe silicagel 60 Merck, folosind ca solvent acetatul de etil sau acetona, iar ca eluent = benzen:acetat de etil = 1:1. Identificarea produșilor s-a realizat, după oxidare în vapori de iod, prin stropire cu soluție 5% Na₂CO₃ și soluție alcoolică 5% de p-fenilendiamină XXIV.

**4.2.5. SINTEZA FORMATORILOR DE CULOARE MAGENTA DIN CLASA
1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-ALCHIL-SUCCINIMIDO)BENZAMIDO-5-
--PIRAZOLONEI (II) [247]**



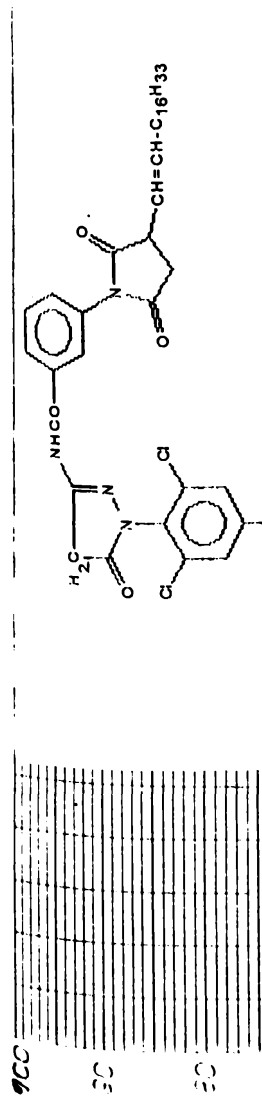
Intr-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, baie de încălzire, la o soluție de 39,8 g(0,1 mol) 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-amino)benzamido-5-pirazolonă (VI) și 0,12 mol anhidridă alchilsuccinică (VIIIa-e) în 250 ml tetraclorură de carbon (sau acetat de etil, cloroform) se adaugă 10 ml acid acetic glacial și se încălzește timp de 1 oră la reflux. La amestecul de reacție, răcit la



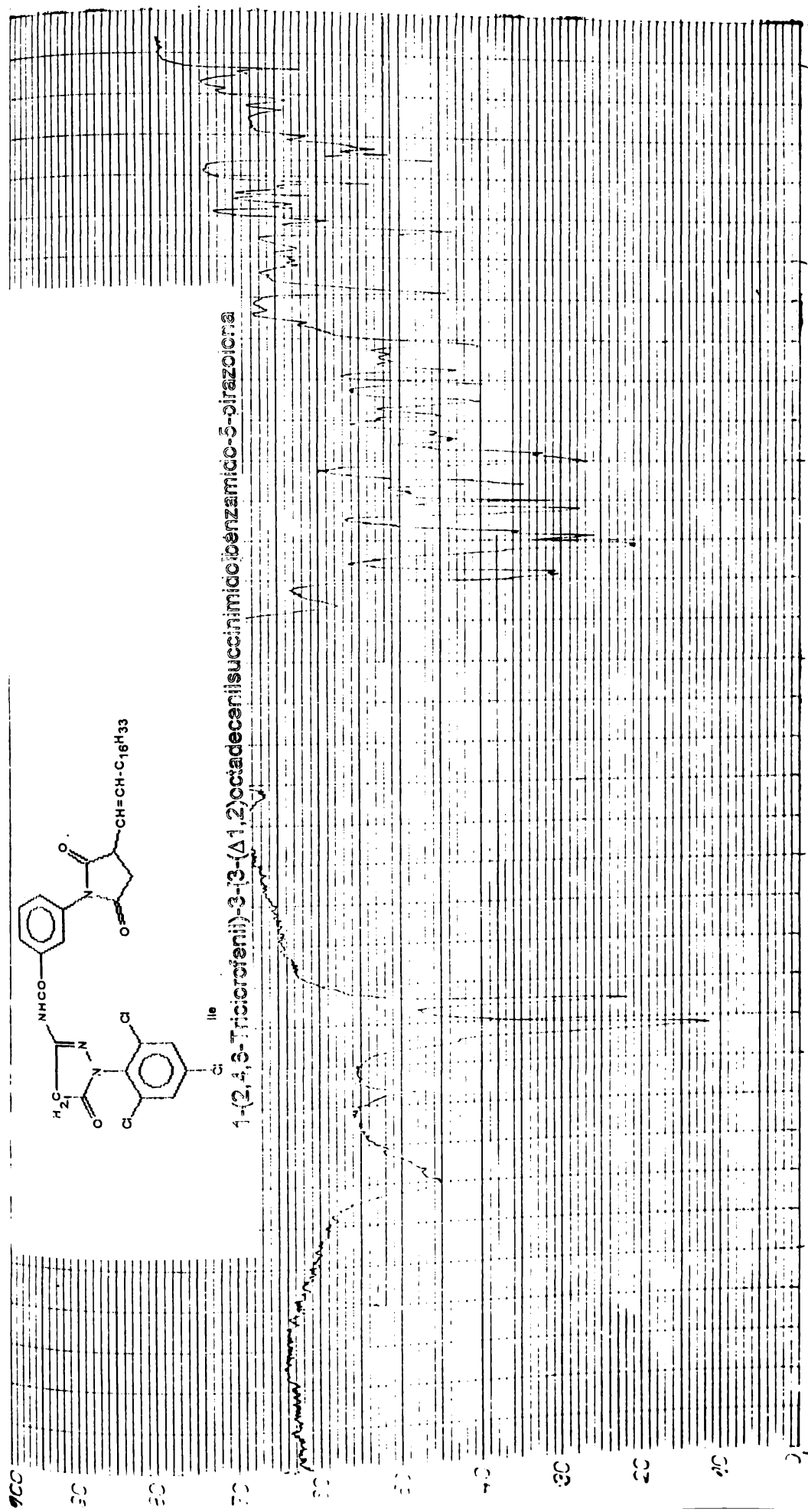
10,5 - NH
7,5 - Aromatic protons
7,2 - NH₂
2,1 - Methyl protons

Postula K_{bc}
7,5 mm 1100 cm⁻¹
T-2,2'
F-3
A-9

M 3501 magnificat
n.t. 196,5 - 199°C



1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(3-(Δ 1,2)oktadecylsuccinimidobenزامido-5-pirazolona)



Parti. de K_h
 7.5 ppm | 100 cm⁻¹
 F-3
 A-1
 T-2.2'

60°C, se picură cu agitare, în 10-15 minute, 5,8 ml H₂SO₄ conc. și se menține cu agitare, 15 minute la 60°C. Soluția rezultată se răcește la temperatura camerei și se spală succesiv cu 2 x 75 ml apă, 75 ml sol. 5% NaHCO₃ și 75 ml sol. 15% NaCl. După anhidrizarea soluției de compus II brut în tetraclorură de carbon, cu Na₂SO₄ anh. și filtrare, se distilă solventul la sec, la presiune redusă, reziduiul vâscos obținut fiind dizolvat în acetonitril. După adăugarea a 25 g trietilamină, se picură, cu agitare, 22 ml clorură de acetyl și se încălzește la 60°C timp de 30 minute. După răcire timp de 12 ore la temperatura camerei se separă prin filtrare compusul O-acetilat XXVII. Acesta, după uscare, se dizolvă la reflux într-o soluție formată din 10 g NaOH în 200 ml alcool etilic. După 5 minute de perfectare la reflux, amestecul se filtrează la cald cu cărbune activ, iar filtratul, răcit la temperatura camerei, este picurat, cu agitare energetică în 1 l HCl 2%, răcit sub 5°C. După filtrare și uscare se obțin compușii IId,e,f prezentați în tabelul 2 (cap. 3.2.7.).

Cromatografia în strat subțire a compușilor de forma II a fost efectuată pe silicagel 60 Merck, folosind ca solvent acetat de etil, iar ca eluent benzen:acetona = 9:1. Identificarea spoturilor s-a efectuat, după oxidare în vapori de iod, prin stropire cu soluție 5% Na₂CO₃, urmată de stopire cu soluție 5% de p-fenilendiamină XXIV în alcool.

4.2.6. SINTEZA COLORANȚILOR AZOMETINICI DERIVATI DIN 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-ACILAMINO)BENZAMIDO-5-PIRAZOLONE (I) SI 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(3-ALCHILSUCCINIMIDO)BENZAMIDO-5- -PIRAZOLONE(II)

Coloranții azometinici (XXV,XXVII) derivați din 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-acilamino) benzamido-5-pirazolone (I) (tabelul 1.), respectiv 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(3-alchilsuccinimido)benzamido-5-pirazolone (II) (tabelul 2) și 4,4-dietilamino-2-metil-p-fenilendiamină (XXIV) au fost preparați prin aceeași metodă [224].

Într-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator și pâlnie de picurare, se dizolvă $5 \cdot 10^{-3}$ mol formator de culoare (I, II) și $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol N,N-dietilamino-2-metil-p-fenilendiamină (XXIV) în 70 ml alcool etilic. Cu agitare, se picură, la temperatura camerei, o soluție formată din 7,25 g K₄[Fe(CN)₆] și 10 ml sol. 25% NH₃, în 250 ml apă. După 10 minute de agitare la temperatura camerei, soluția (suspensia) colorată se diluează cu 400 ml apă și se filtrează. După uscare, coloranții azometinici XXV, XXVII se recrystalizează din alcool etilic sau se dizolvă în alcool etilic, se filtrează și se precipită în n-hexan.

Cromatografia în strat subțire se efectuează pe silicagel 60 Merck folosind ca solvent acetona iar ca eluent benzen:acetat de etil = 1:1 sau benzen:acetona = 1:1.

Spectrele electronice în domeniul vizibil au fost realizate, cantitativ, în soluție de acetat de etil.

$$r = \frac{10}{M} \cdot \frac{V}{100V}$$

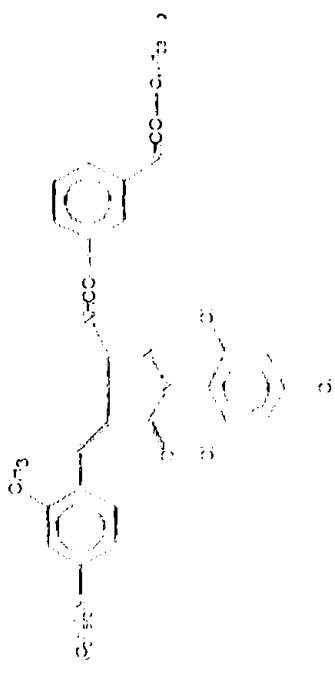
$$G = 0,906 \cdot 10^{-3}$$

$$M \sim 754,20684$$

$$r = 4,80504 \cdot 10^{-5} \frac{V}{100V}$$

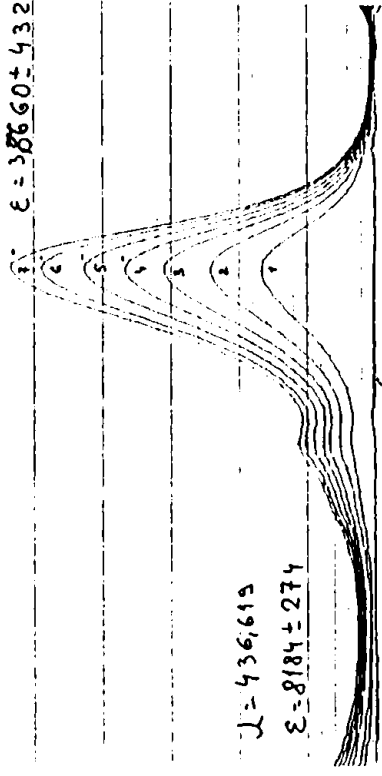
$$\epsilon = \frac{E}{A \cdot c}$$

Wavelength	[nm/cm]	E	ϵ	
2	1	$6,2674 \cdot 10^6$	0,241	$3,8453 \cdot 10^4$
3	1	$8,0084 \cdot 10^6$	0,310	$3,8709 \cdot 10^4$
4	1	$9,6101 \cdot 10^6$	0,366	$3,8085 \cdot 10^4$
5	1	$11,0885 \cdot 10^6$	0,426	$3,8418 \cdot 10^4$
6	1	$12,4575 \cdot 10^6$	0,489	$3,9253 \cdot 10^4$
7	1	$13,7286 \cdot 10^6$	0,536	$3,5043 \cdot 10^4$
2	1	$6,2674 \cdot 10^6$	0,053	$3,456 \cdot 10^5$
4	1	$9,6101 \cdot 10^6$	0,076	$7,908 \cdot 10^5$
6	1	$12,4575 \cdot 10^6$	0,102	$3,188 \cdot 10^5$



$$\lambda = 533,562$$

$$\epsilon = 38660 \pm 432$$

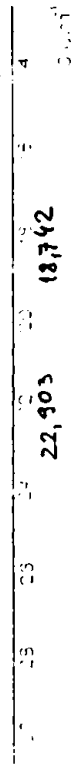


CH 3501

concentration 0,906 mg / 25ml

5 ml MeOH

reference: CH₃COOC₂H₅



concentration 330-800 u

1/2 x

2/2'

$$c = \frac{Q}{M} = \frac{1000}{25} \frac{V}{10^4 V}$$

$$G = 1,050 \cdot 10^3$$

$$\epsilon = 822,28272$$

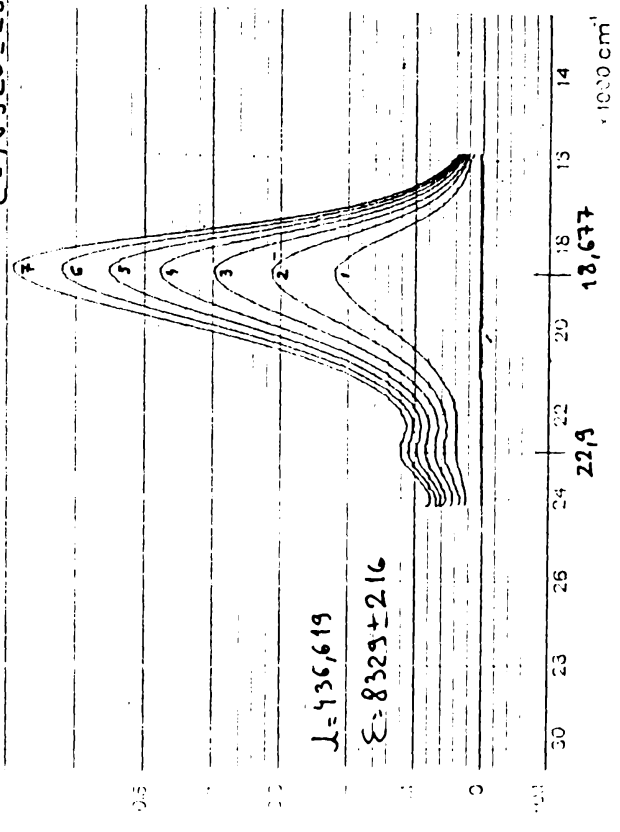
$$\epsilon = 5,10773 \cdot 10^5 \frac{V}{10^4 V}$$

$$\epsilon = \frac{E}{\lambda \cdot c}$$

Wvl. λ	[nm]	ϵ
2	1	$6,6623 \cdot 10^6$
2	1	4,6981 $\cdot 10^4$
3	1	$8,5129 \cdot 10^6$
3	1	4,6635 $\cdot 10^4$
4	1	$10,2154 \cdot 10^6$
4	1	4,6694 $\cdot 10^4$
5	1	$11,787 \cdot 10^6$
5	1	4,7001 $\cdot 10^4$
6	1	$13,2422 \cdot 10^6$
6	1	4,6820 $\cdot 10^4$
7	1	$14,5935 \cdot 10^6$
7	1	4,7418 $\cdot 10^4$
2	1	$6,6623 \cdot 10^6$
2	1	8,556 $\cdot 10^3$
3	1	$10,2154 \cdot 10^6$
3	1	8,125 $\cdot 10^3$
6	1	$13,2422 \cdot 10^6$
6	1	8,307 $\cdot 10^3$

$$\lambda = 535,405$$

$$\epsilon = 469,25 \pm 283$$

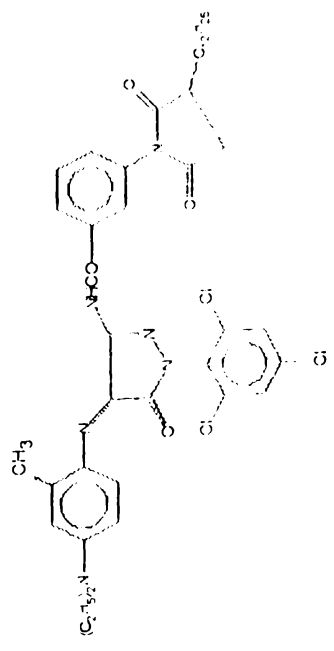


$$\lambda = 229$$

$$\epsilon = 8329 \pm 216$$

229 18,677 $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

Messbereich 330-800nm
Messstabilität
0,001-2,21



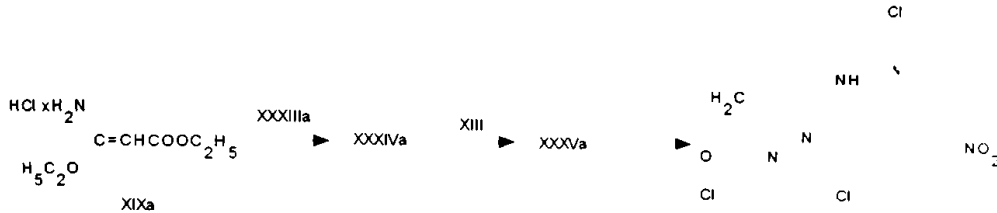
2-(2,3-dichlorophenyl)-3-(3-oxo-1,2,4-dioxol-5-ylidene)benzamide
2-(2,3-dichlorophenyl)-3-(3-oxo-1,2,4-dioxol-5-ylidene)benzamide (XXV)

Probe CH 3506
Konzentration 1,050 mg/ml Toluol
Schichtdicke 1 cm
Vergleichsprobe CH₃COOC₂H₅

Datum: Name
Nr

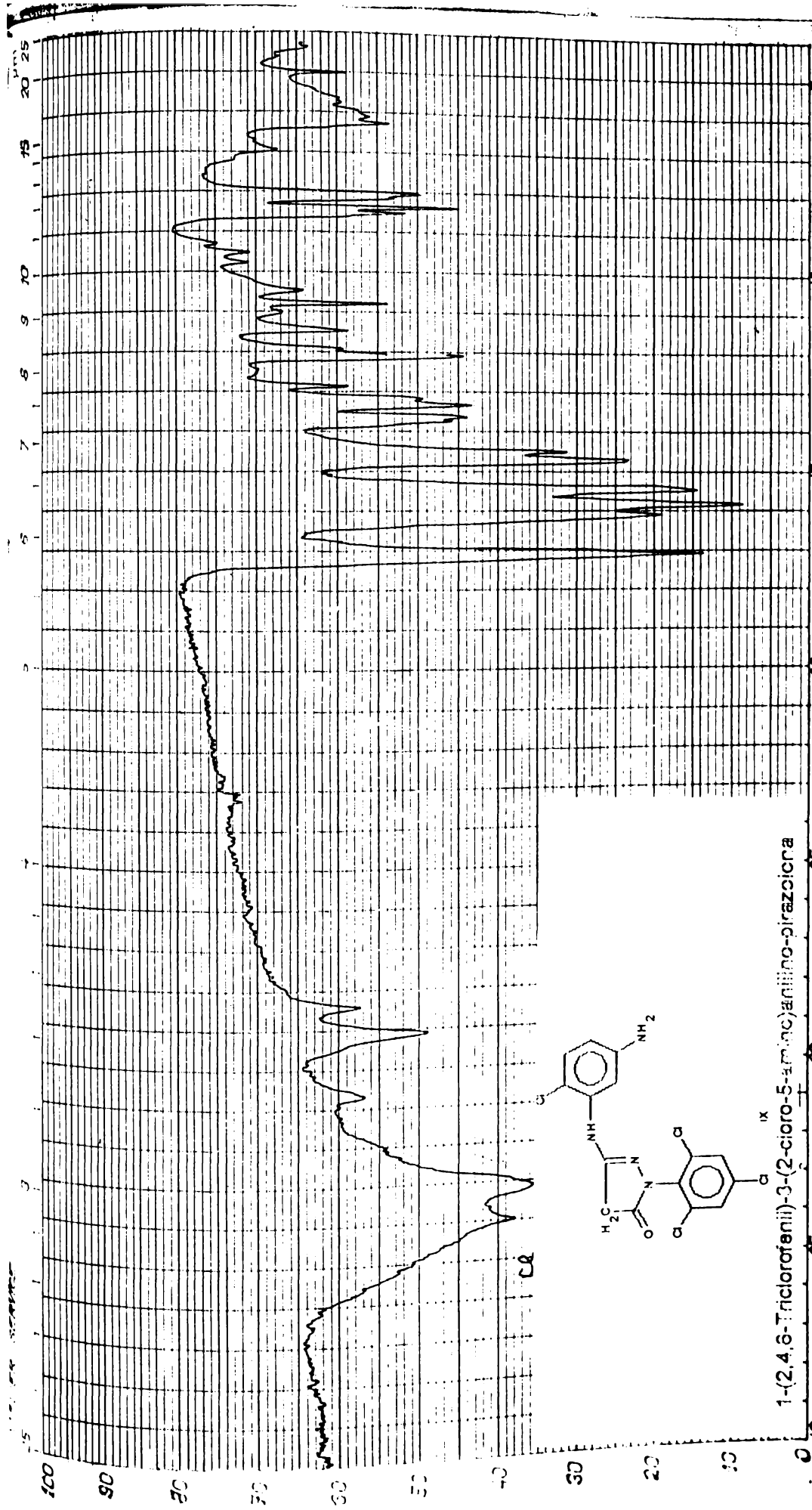
4.3. SINTEZA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-AMINO)ANILINO - -5-PIRAZOLONEI (IX) SI A FORMATORILOR DE CULOARE DERIVATI (III, XXVIII)

4.3.1. SINTEZA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-NITRO)ANILINO- -5-PIRAZOLONEI (XXXVI) [248] (ec.3.22 și ec.3.23)

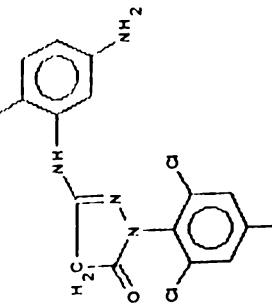


Intr-un balon de 1 litru prevăzut cu agitator, refrigerent, baie de încălzire, un amestec de 68,7 g (0,43 mol) 2-cloro-4-nitro-anilină (XXXIIIa) și 67,7 g (0,52 mol) clorhidrat de β-imino-β-etoxi-propionat de etil (XIXa) în 320 ml alcool metilic, se încălzește la reflux timp de 1 oră. După o ușoară răcire, se mai introduc în balon 17 g (0,08 mol) clorhidrat XIXa și se încălzește la reflux 1 oră, după care se mai introduc în balon 17 g clorhidrat XIXa refluxând încă 1 oră. În continuare se distilă alcoolul metilic la presiune atmosferică și în final la presiune redusă, la o temperatură a băii, mai mică de 70°C. La reziduiul semisolid se adaugă 300 ml benzen și se încălzește la reflux aproximativ 30 minute, după care suspensia rezultată se filtrează la cald. Precipitatul separat, format în principal din NH₄Cl, se mai spală cu 80ml benzen, după care soluția benzenică se concentrează la presiune redusă, la o temperatură a băii de încălzire mai mică de 90°C. Reziduiul uleios rămas se redizolvă, la reflux, în 160 ml alcool metilic, se răcește la 30°C și cu agitare energetică, se picură foarte încet (în 1-2 ore) 240 ml apă. Emulsia-suspensia formată se răcește, cu agitare energetică la 5-10°C, când se formează o suspensie de granule fine. După filtrare și spălare cu 100 ml alcool metilic 40%, produsul brut, β-etoxi-β-(2-cloro-5-nitro)anilino-acrilat de etil (XXXIVa), se usucă la 40-50°C. Se obțin 96 g produs (randament 70%). Granulele galben-gri obținute prezintă p.t. 78-88°C, iar cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen:acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod), indică 2 compuși. Produsul XXXIV brut (96 g; randament 70%) nu se mai purifică, fiind utilizat ca atare.

Intr-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, refrigerent pentru distilare, baie de apă, se introduc 97,5 g β-etoxi-β-(2-cloro-5-nitro)anilino-acrilat de etil (XXXIVa) brut, 63 g (0,3 mol) 2,4,6-triclorofenilhidrazină, 400 ml benzen și 10 ml acid acetic glacial. Amestecul se încălzește la 95°C (în baia de încălzire) pentru distilarea la sec a benzenului; în final urmele de benzen se îndepărtează la presiune redusă. La reziduiul vâscos se adaugă 200 ml alcool metilic și se încălzește la reflux pentru dizolvarea β-(2-cloro-5-nitro)anilino-β-(2,4,6-triclorofenil-hidrazino)-acrilatului de etil (XXXVa). La soluția formată, răcită la 10-20°C se picură în o oră, o soluție preparată prin dizolvarea a 9g sodiu metalic în 200 ml alcool metilic. Soluția roșie formată, se încălzește la reflux timp de de o oră, după care, cu răcire sub 20°C și agitare energetică, se tratează cu 80 ml HCl 15%. Suspensia slab gălbuie formată se menține 12 ore cu agitare la mai puțin de 20°C, după care se filtrează. Produsul brut (XXXVI) se spală pe filtru cu 60 ml alcool metilic. Pentru îndepărtarea unor impurități, produsul brut XXXVI se suspendă timp de o oră la 70-80°C în 400 ml apă și se filtrează la cald. După uscare la 60-70°C se obțin 74g pulbere galben-crem cu p.t. 280-284°C; 289°C [184].

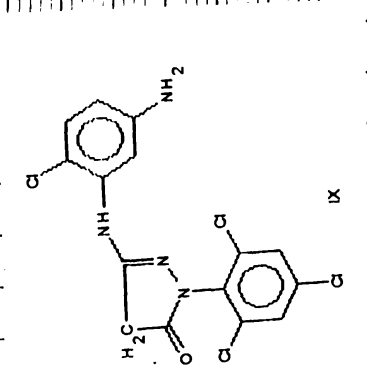
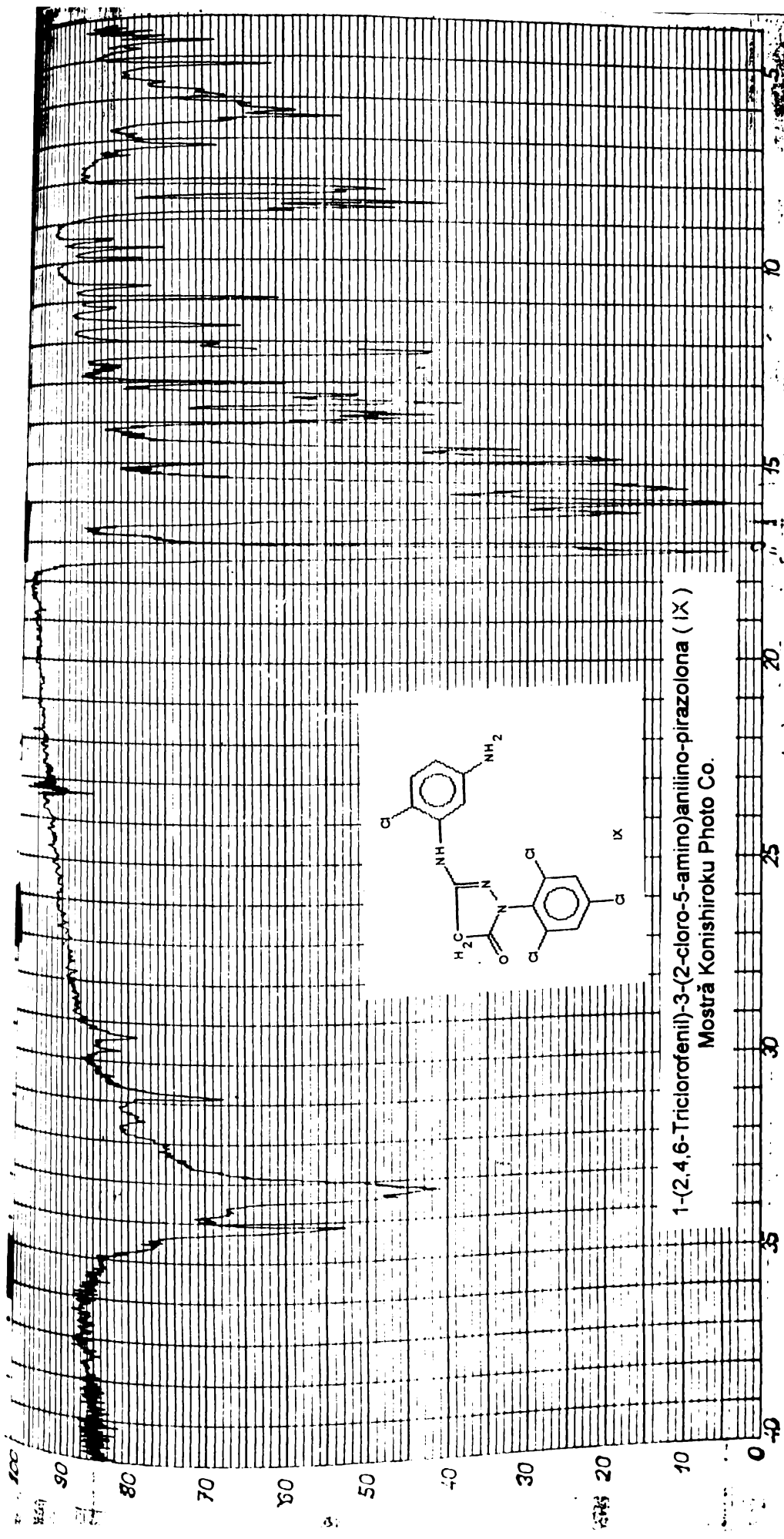


1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-pirazolina



100% K₂Cr
 7,5 mm 1100 cm
 T-2,2
 F-3
 A-1

X:100CM



1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-pirazolona (IX)
 Mostrá Konishiroku Photo Co.

↑ H₂O ↑ t. 235-241°C

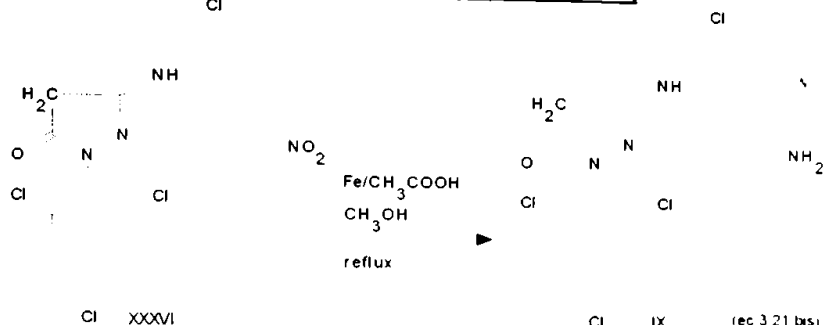
barbila KBe

2,21

X1000M

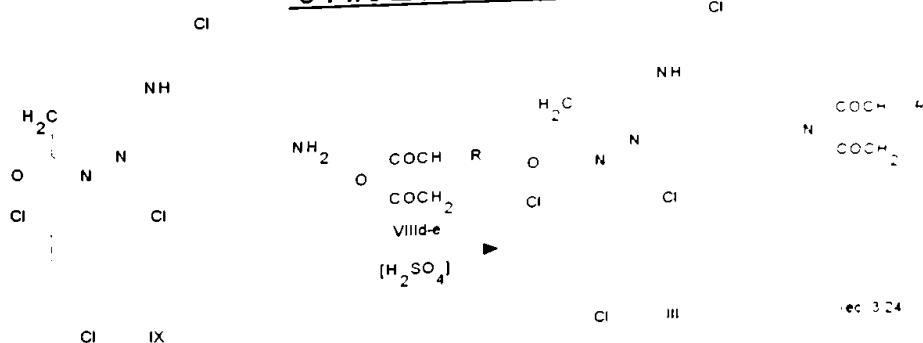
Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen:acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) indică 1 spot plus două urme de impuritate. Randament 56,7% față de intermediarul XXXIVa brut, respectiv 40% față de 2-cloro-5-nitro-anilină (XXXIIIa).

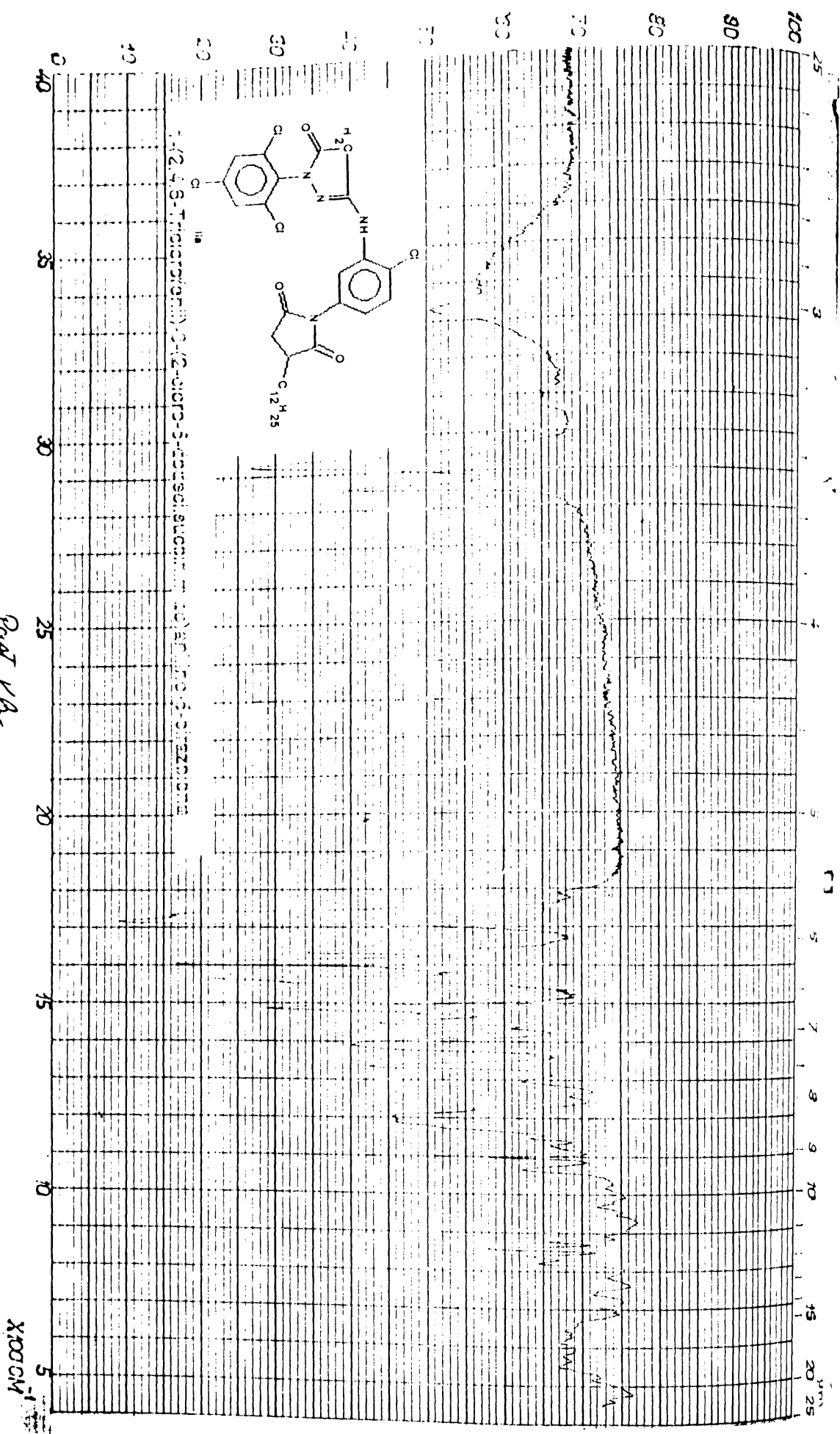
4.3.2. SINTEZA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-AMINO)ANILINO-5-PIRAZOLONEI (IX) [248, 184]



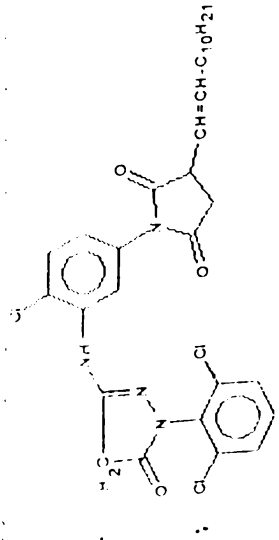
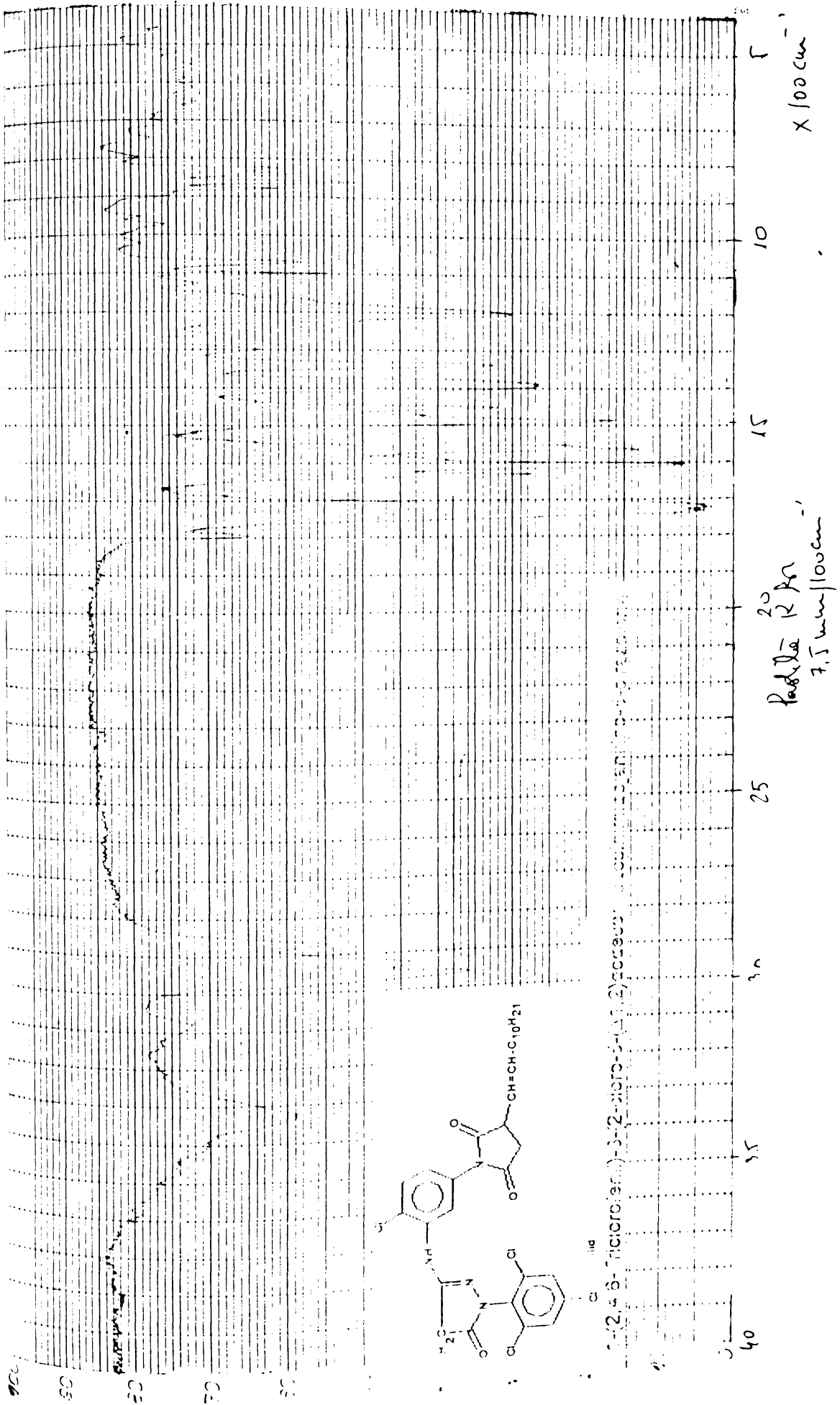
Intr-un balon de 2 l, prevăzut cu agitator cu turație mare, pâlnie de picurare, refrigerent de reflux, baie de încălzire, se încarcă 1,3 l alcool metilic, 108,5 g (0,25 mol) nitro derivat XXXVI, 75 g (1,34 mol) pulbere de fier și 10 ml acid acetic 90%. Suspensia se încălzește, cu agitare energetică, la reflux, timp de 15 min., după care, fără încălzire, se picură în 3-4 ore, 240 ml acid acetic 90%. Refluxul amestecului de reacție se reglează prin debitul de picurare al acidului acetic. După terminarea picurării, amestecul de reacție se mai refluxează timp de o oră verificând absența nitro-derivatului (proba în aureolă) și a pulberii de fier. În cazul prezenței nitro-derivatului și a pulberii de fier se mai continuă încălzirea la reflux, adăugând, dacă este necesar, cantități suplimentare de acid acetic 90%. După constatarea absenței nitro-derivatului și a pulberii de fier, se distilă metanolul la presiune atmosferică, recuperând aproximativ 1000 ml. Soluția rămasă este picurată, cu agitare energetică, într-un pahar care conține 1500 ml apă, agitând în continuare 2-4 ore. După filtrare și spălare cu apă, pasta de pirazolonă brută (IX) se suspendă cu agitare în 1 l apă, picurând soluție de NaOH 10% până la pH= 6, stabil în timp. Suspensia albă se filtrează și se spală pe filtru cu apă. După uscare la 70-80°C, se obțin 86 g pulbere albă-slab crem (randament 85% față de nitro-derivat), cu p.t. 234-236°C (235-241°C produsul etalon). Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen:acetat de etil = 9:1; identificare în vapori de iod) indică 1 spot + urmă start, fiind identică cu a mostrei de comparație; spectrul IR este de asemenea identic.

4.3.3. SINTEZA FORMATORILOR DE CULOARE MAGENTA DIN CLASA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-ALCHILSUCCINIMIDO)ANILINO-5-PIRAZOLONEI (III) [252]

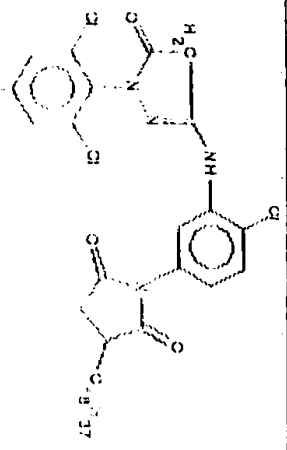
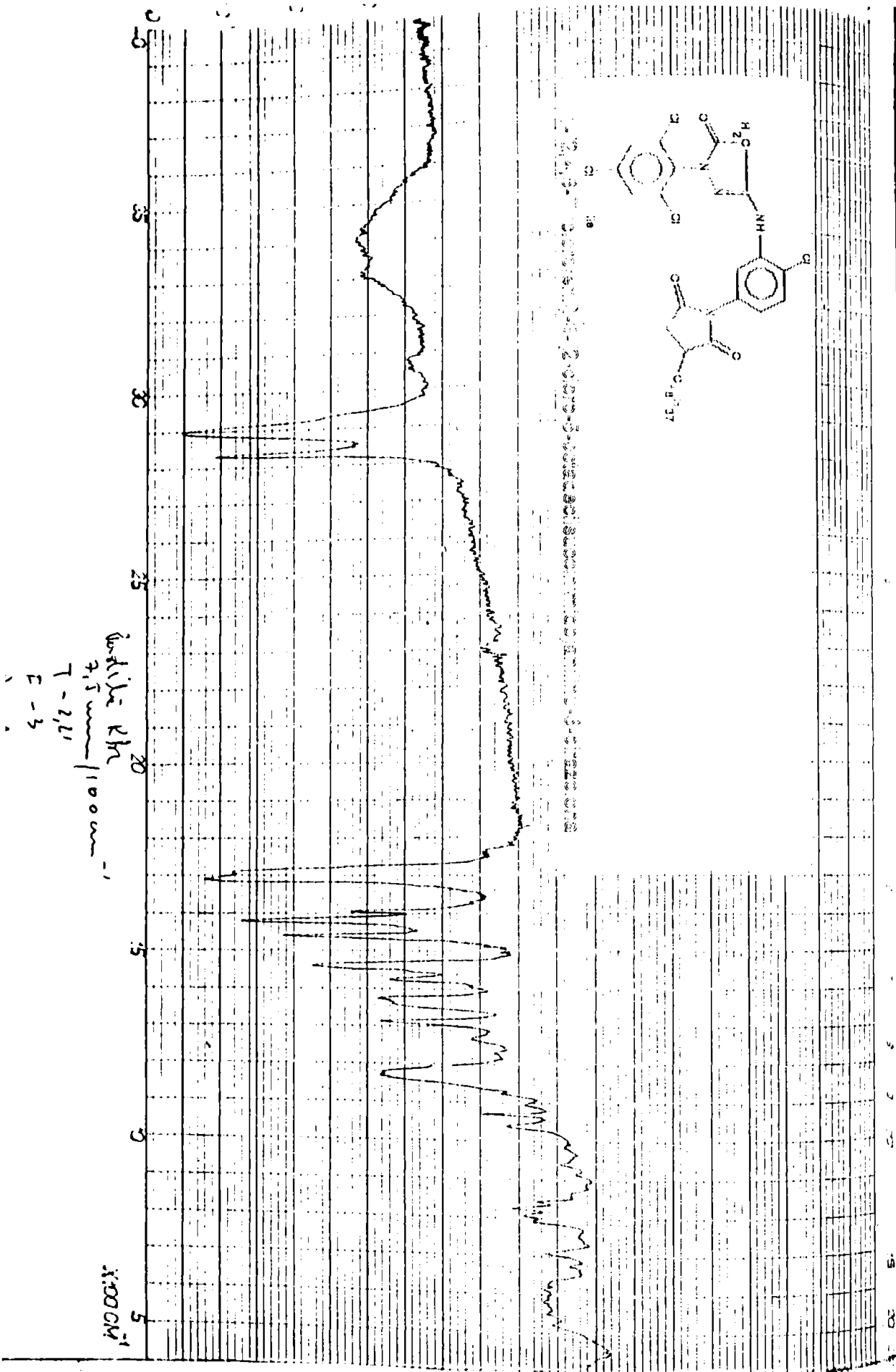




Part KA
 4.8 mm / 100 cm⁻¹

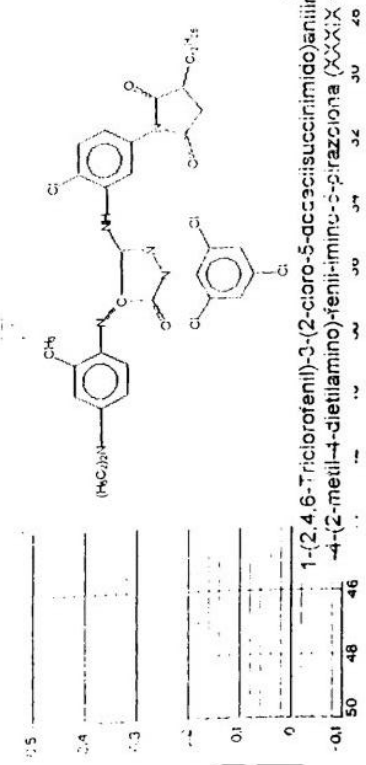


1-(2,4,6-trichlorophenyl)-3-(2-piperidin-5-yl-1,2-dioxoethyl)-5-(1,2-dioxoethyl)-1H-imidazole



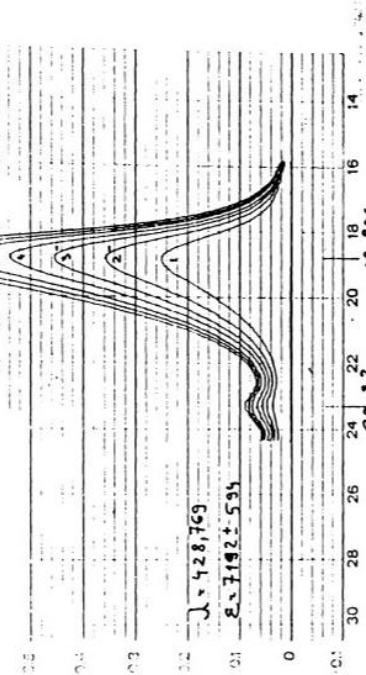
$\lambda = \frac{c}{\nu} \cdot 10^8$
 $\nu = \frac{c}{\lambda} \cdot 10^8$
 $G = 0,975 \cdot 10^3$
 $\lambda = 828,7172$
 $\epsilon = 4,70606 \cdot 10^5$
 $\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$

λ	ν	G	ϵ
2	1	$6,13833 \cdot 10^6$	$0,358 \cdot 5,8322 \cdot 10^4$
3	1	$7,8434 \cdot 10^6$	$0,352 \cdot 5,7628 \cdot 10^4$
4	1	$9,4121 \cdot 10^6$	$0,539 \cdot 5,7267 \cdot 10^4$
5	1	$10,8681 \cdot 10^6$	$0,630 \cdot 5,8011 \cdot 10^4$
6	1	$12,2008 \cdot 10^6$	$0,706 \cdot 5,7865 \cdot 10^4$
7	1	$13,4458 \cdot 10^6$	$0,783 \cdot 5,8231 \cdot 10^4$
2	1	$6,13833 \cdot 10^6$	$0,048 \cdot 7,82 \cdot 10^3$
4	1	$9,4121 \cdot 10^6$	$0,067 \cdot 7,118 \cdot 10^3$
6	1	$12,2008 \cdot 10^6$	$0,081 \cdot 6,653 \cdot 10^3$



Proba CH 3701 XXXXXX
 Nr. XXXXXX
 Datum: Name XXXXXX
 Konzentration 0,975 mg / 10 ml
 Schichtdicke 1 cm
 Vergleichsprobe CH₃COO C₁₁H₅

$\lambda = 537,732$
 $\epsilon = 57888 \pm 394$



Meßbereich 333-800 cm⁻¹
 Maßstab 1/2
 Registrierzeit 10 s

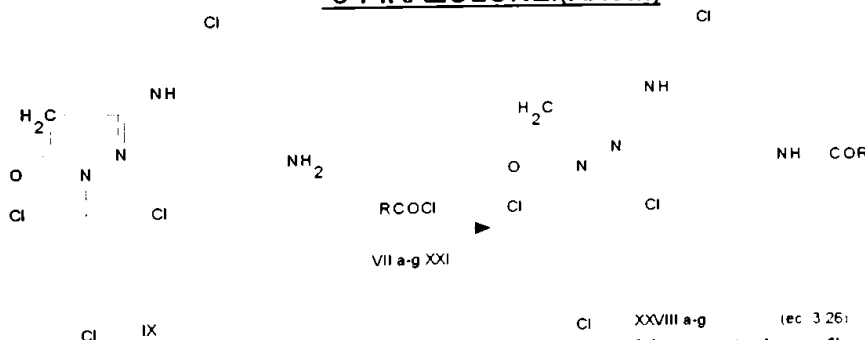
Intr-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, refrigerent, pâlnie de picurare, baie de încălzire, se încarcă 100 ml tetraclorură de carbon, 20,2 g (0,05 mol) 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-5-pirazolonă (IX), 0,055 mol anhidridă alchilsuccinică (VIIIa-e) și 10 ml acid acetic glacial. Se încălzește la reflux aprox. 1 oră, obținându-se, în general, o soluție limpede. După răcire la 40°C, se picură în 10-15 minute 6,6 ml acid sulfuric conc. și se încălzește 20-30 minute la maximum 60°C. Soluția rezultată se spală la 40°C, succesiv, cu 2 x 50 ml apă, 2 x 50ml sol. 5% NaHCO₃, adăugând, pentru separare și soluție NaCl 15%. Soluția de produs III în tetraclorură de carbon se anhidrizează cu Na₂SO₄ anh., timp de 12 ore, se filtrează și se concentrează la presiune redusă, la o temperatură sub 60°C. Reziduiul uleios obținut se cristalizează dintr-un solvent potrivit (alcool etilic, acetonitril).

Pirazolonele IIIa-f obținute, au fost caracterizate prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen:acetonă =9:1; identificare prin oxidare în vapori de iod și stropire cu sol. Na₂CO₃ 5% și soluție 5 % de p-fenilendiamină XXIV în alcool etilic), analiză elementară, spectroscopie IR și transformare în coloranții azometinici corespunzători (XXXIX). Rezultatele obținute au fost prezentate în tabelul 3 (cap. 3.3.3).

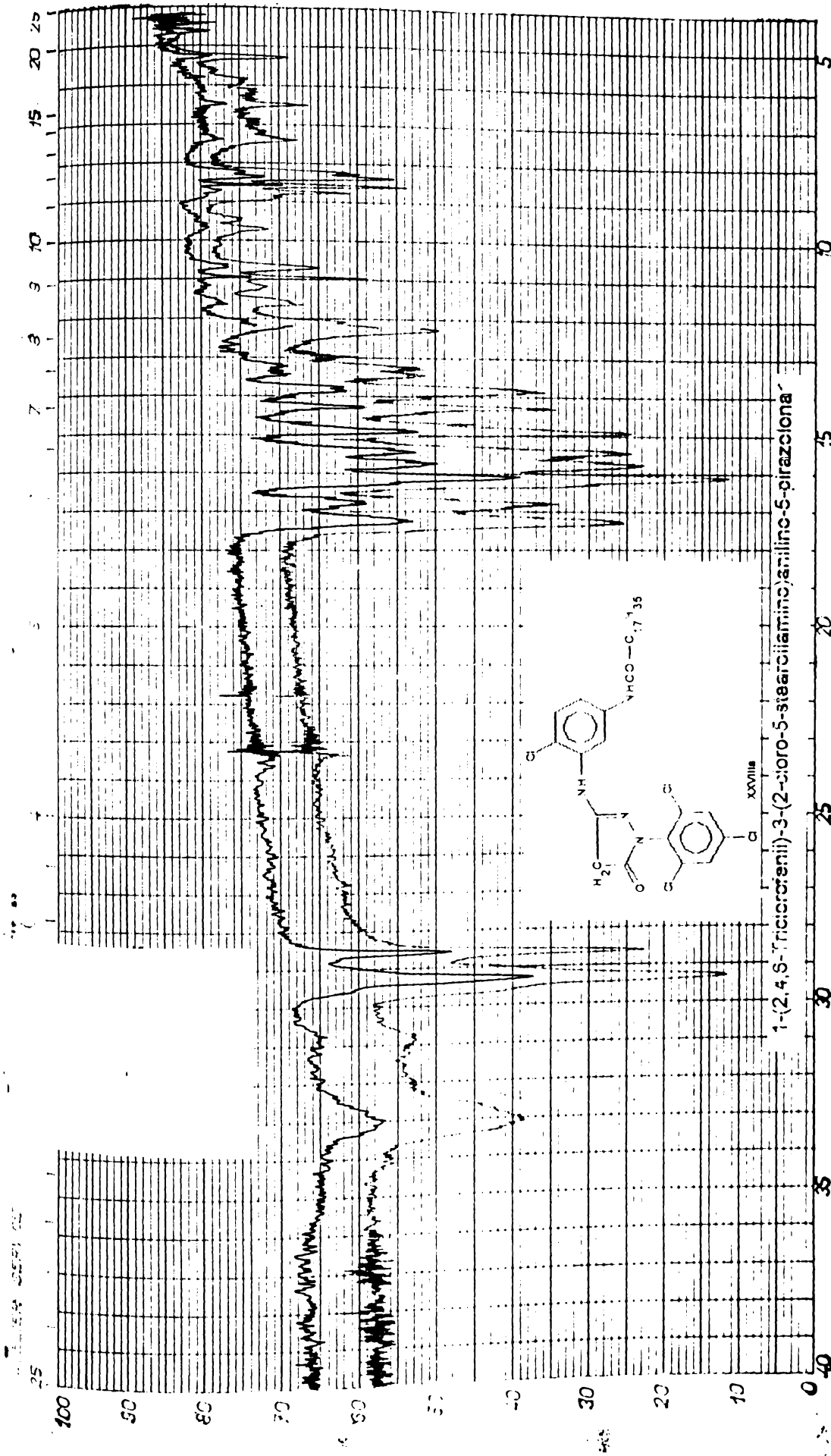
O purificare suplimentară prin recristalizează din amestec de benzină de extracție: alcool etilic absolut (2:1) în prezența cărbunelui activ și a unor antioxidanți specifici a fost realizată la compușii IIIa și IIIf pentru a se încadra în condițiile de calitate impuse formatorilor de culoare: transmitanța unei soluții 2% compus III în acetat de etil trebuie să depășească 80% la 410 nm și 95% la 500 nm.

Coloranții azometinici XXXIX corespunzători pirazolonelor III au fost preparați după rețeta folosită la prepararea coloranților azometinici derivați din pirazolonele I și II (cap. 4.2.6).

4.3.4. SINTEZA FORMATORILOR DE CULOARE MAGENTA DIN CLASA 1-(2,4,6-TRICLOROFENIL)-3-(2-CLORO-5-ACILAMINO)ANILINO - -5-PIRAZOLONEI(XXVIII)

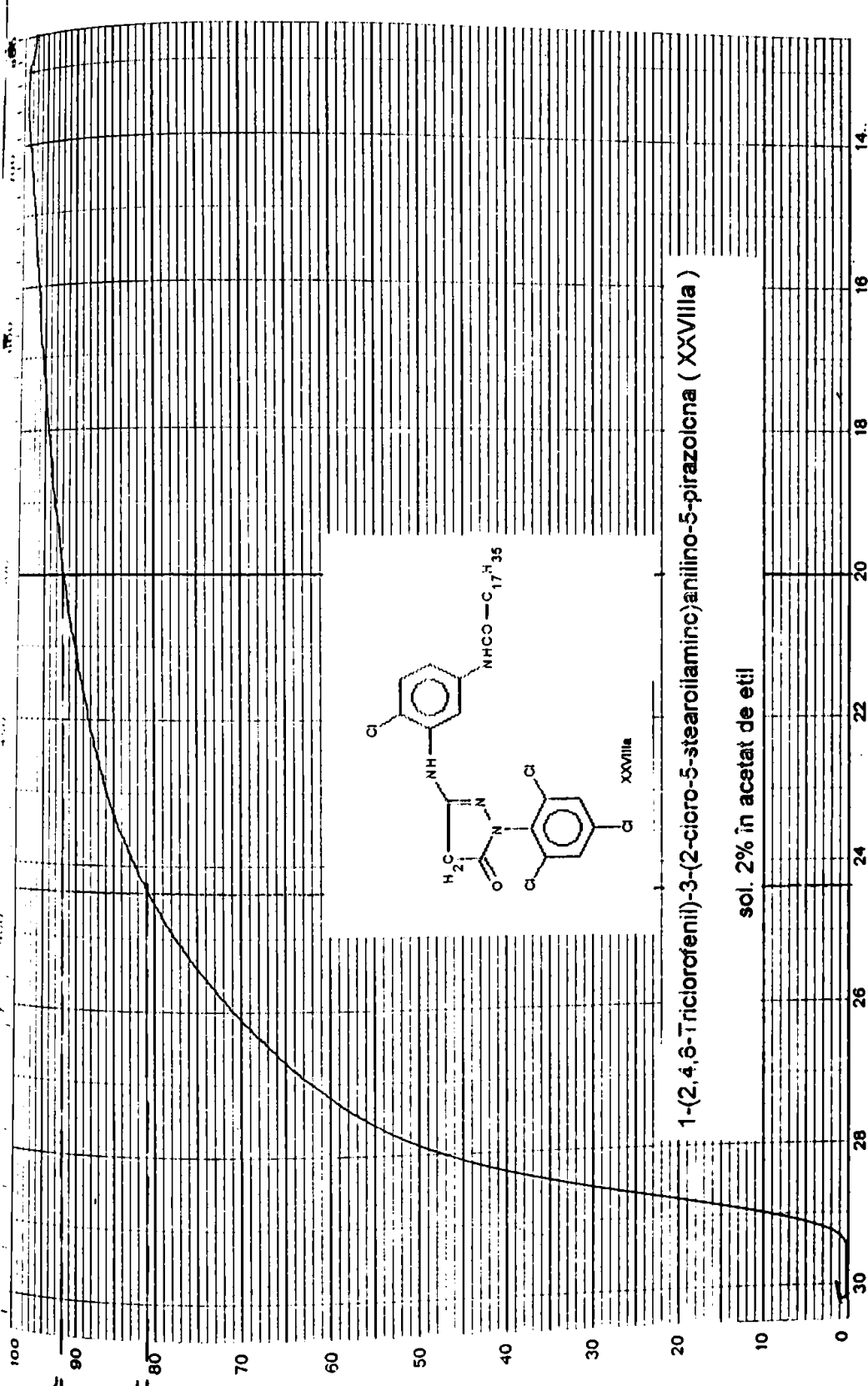


Intr-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, pâlnie de picurare și baie de apă, se introduc 40,4 g (0,1 mol) amino-pirazolonă (IX), 150 ml acetat de etil anhidru și 14,5 g (0,12 mol) N,N-dimetilanilină proaspăt distilată. Cu agitare, se picură, la temperaturura camerei, o soluție de 0,105 mol clorură acidă VIIa-g în 100 ml acetat de etil și se încălzește la reflux timp de 45 minute. După răcirea amestecului de reacție la 50°C, acesta se spală succesiv cu 75 ml apă, 2 x 75 ml HCl 15% și 75 ml sol. NaCl 15%, după care se anhidrizează cu 10g Na₂SO₄ anhidru timp de 24 ore. După filtrare, soluția de compus XXVIII în acetat de etil se concentrează la presiune redusă la maxim 80°C, iar reziduiul vâcos rezultat se recristalizează din alcool etilic.



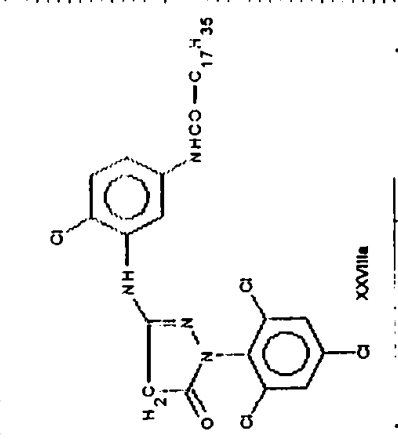
Partikel KBr
 1,5 mm (100 μ m)
 2,21

X1000M
 23.09.79
 W



52% bei 500 μm
(31)

81% bei 410 μm
(24.5)



1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(2-(2-chloro-5-stearoilamino)anilino-5-pirazolona) (XXVIII)

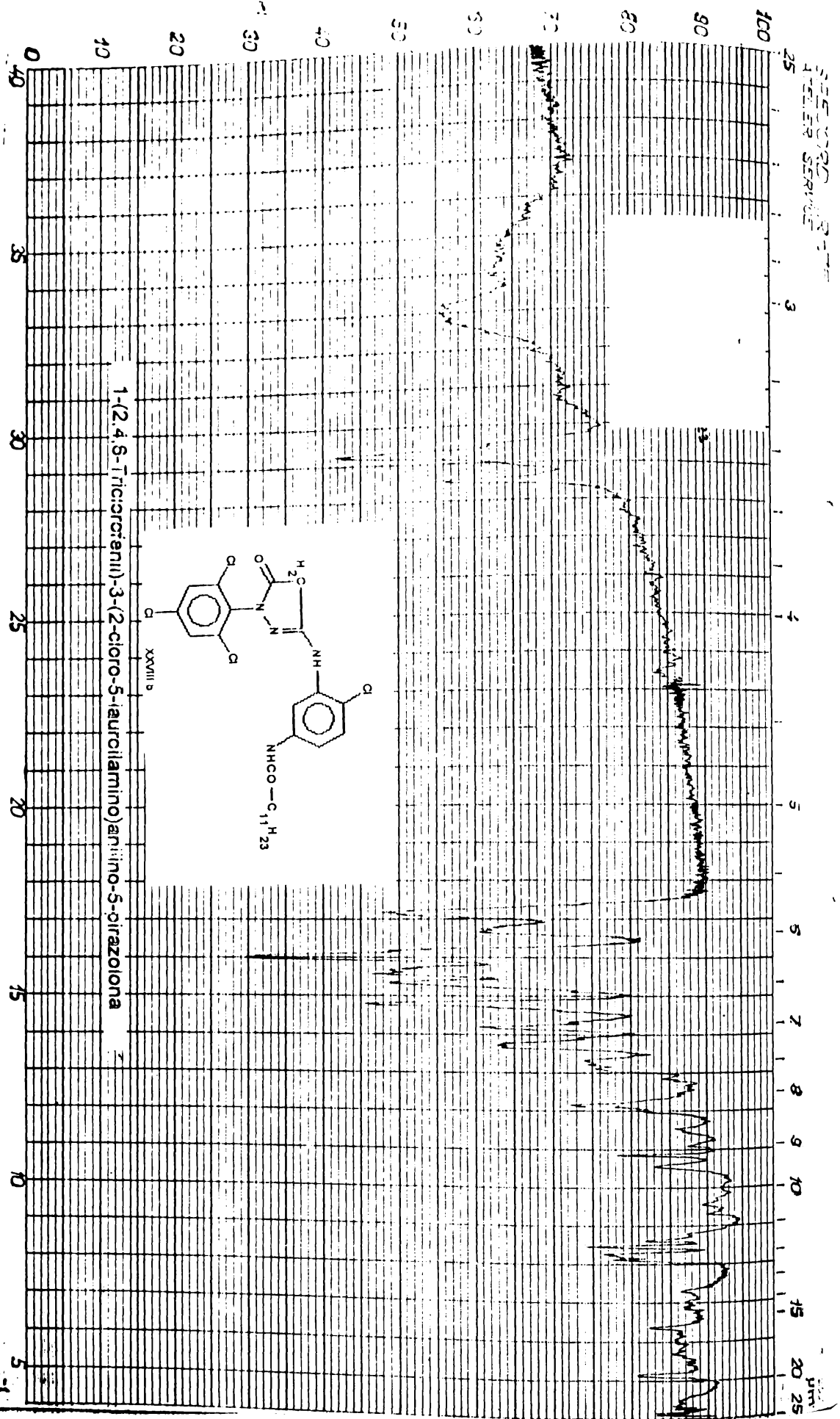
sol. 2% in acetat de etil

Meßbereich 330-800 μm
Maßstab 1 x
Registrierzeit 2,2 s

Probe 1M 3703 rezent

Nr.
Datum Name 27.09.79
22.09.80

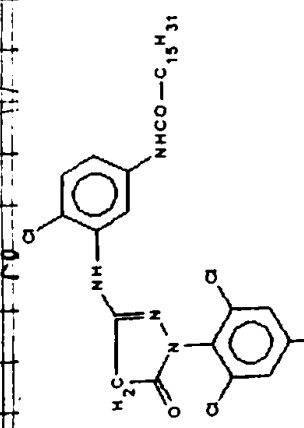
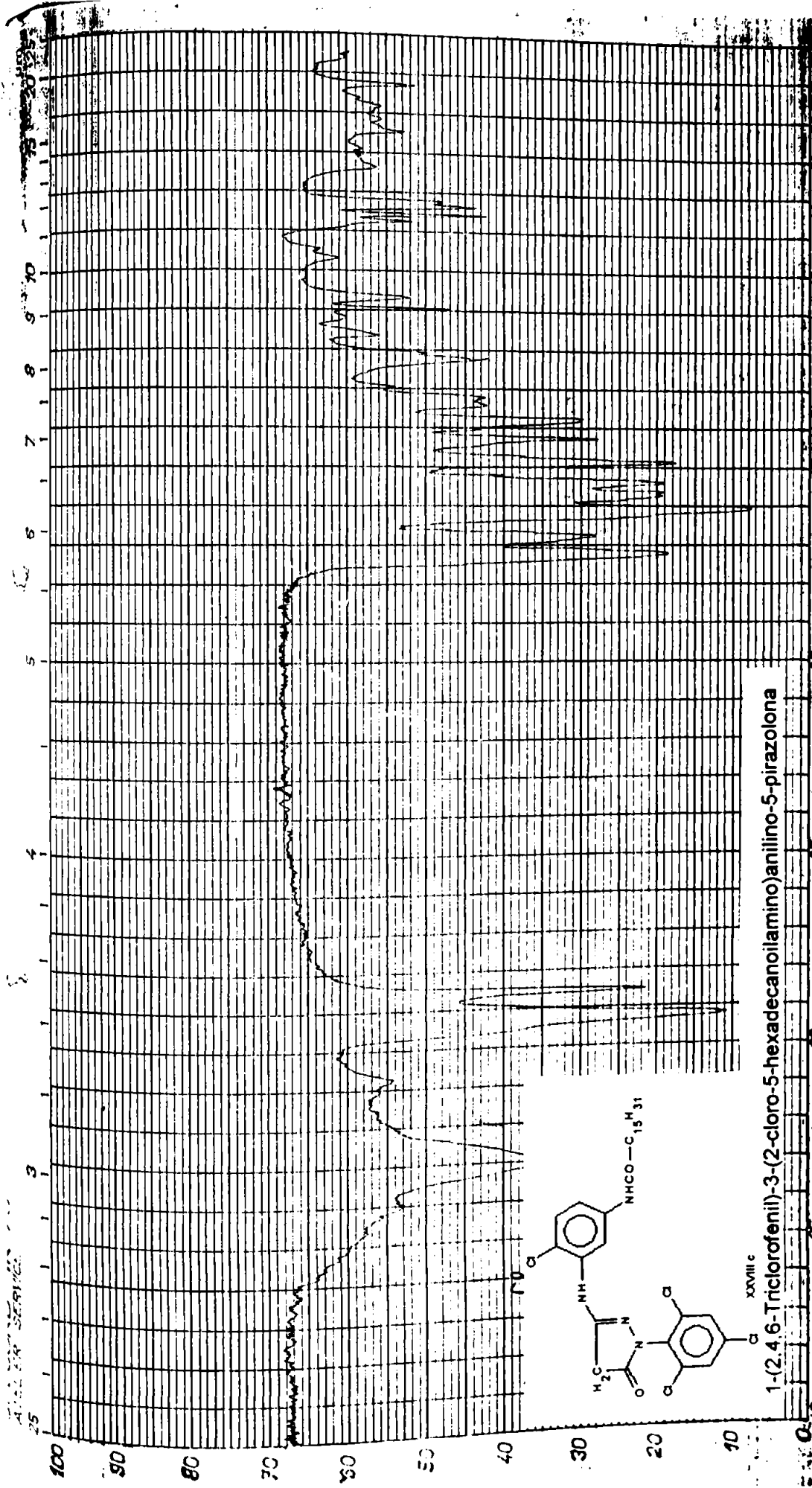
Konzentration
Schichtdicke 1 cm
Vergleichsprobe DH 300 G 115



Pardisi KSR
 3,5 mawallacau

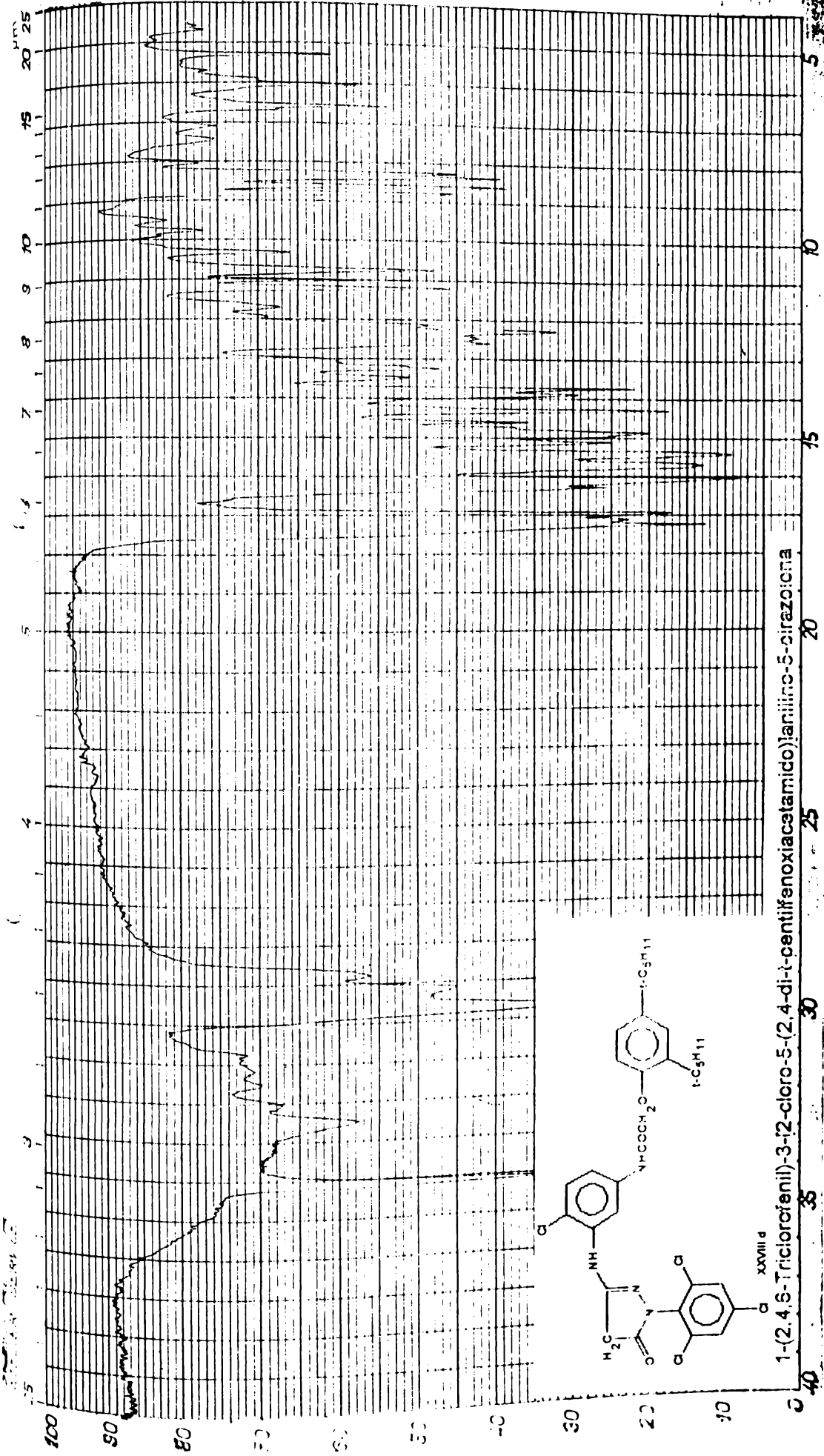
3,2'

X100CM
 9 X 79



1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-hexadecanoilamino)anilino-5-pirazolona

X100GM

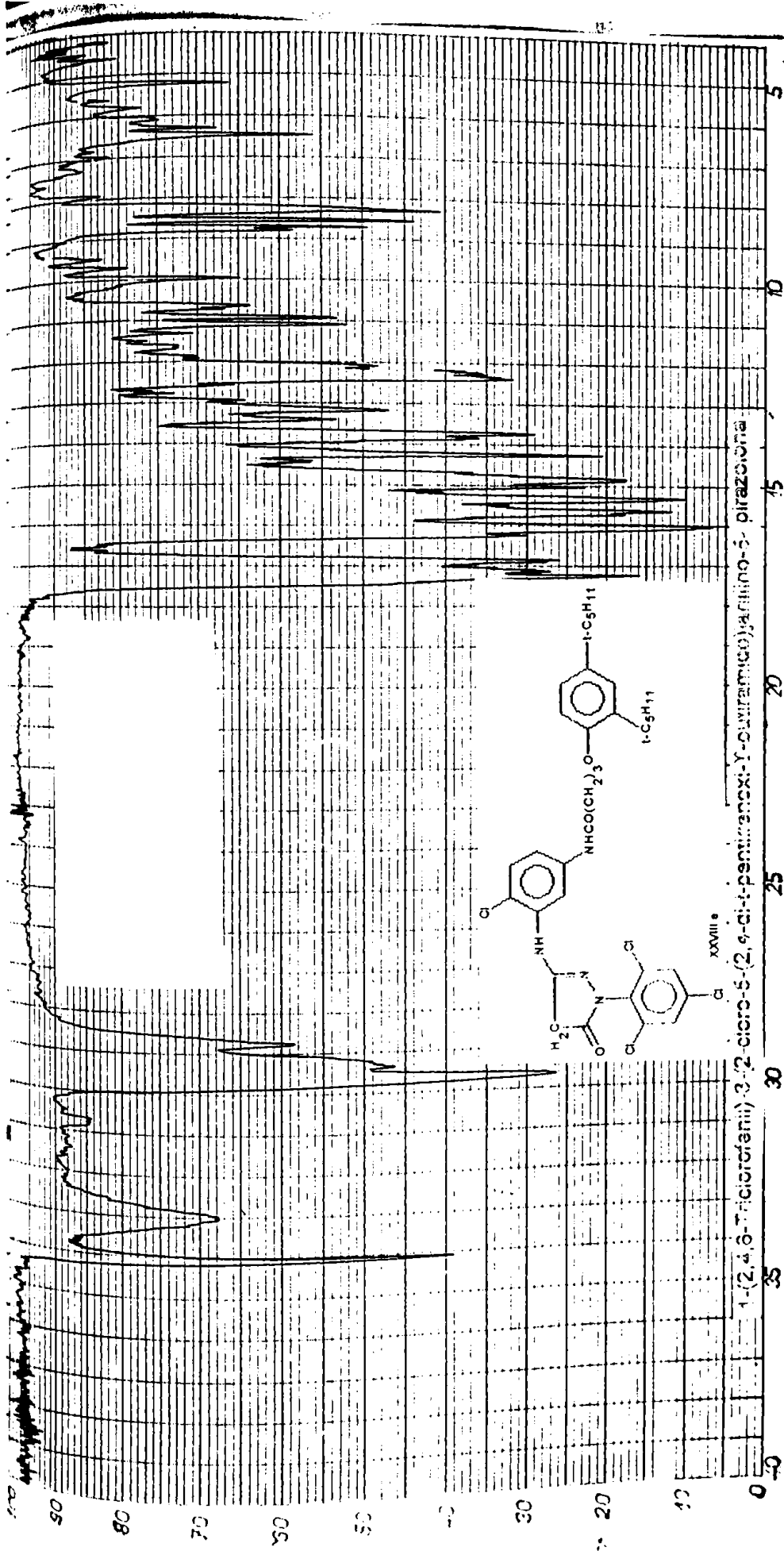


X100 CM

part KBr

4,5 mm / 100 cm

20.08.81.



M 3707 (1) p. 8. 203. 205°C

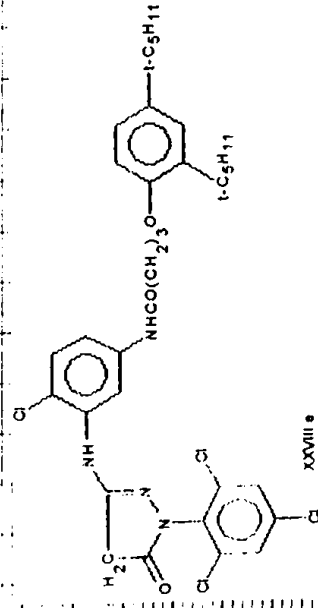
hasil KBr

4.5 mm / 100 cm⁻¹
2.21

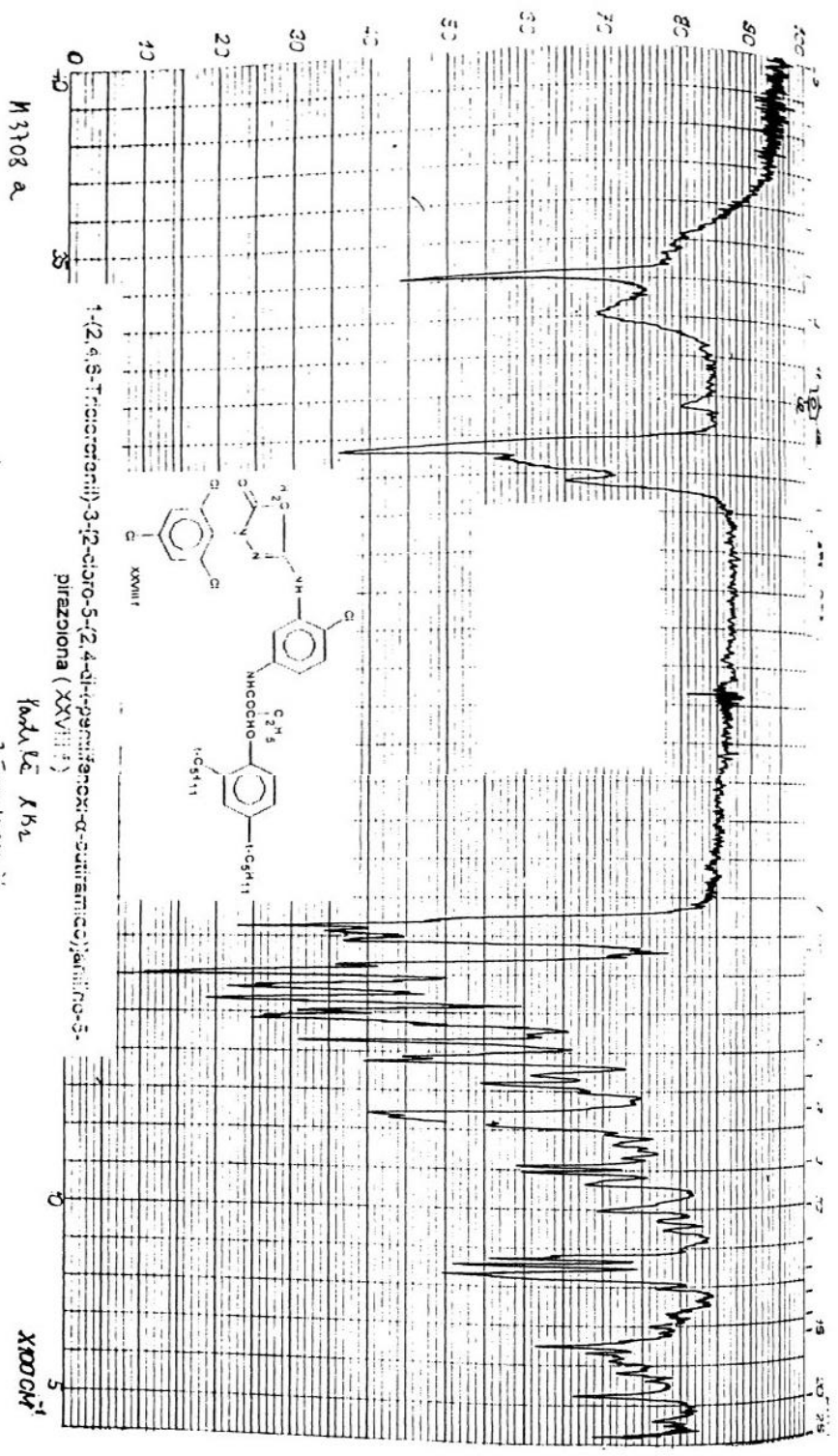
X100CM⁻¹

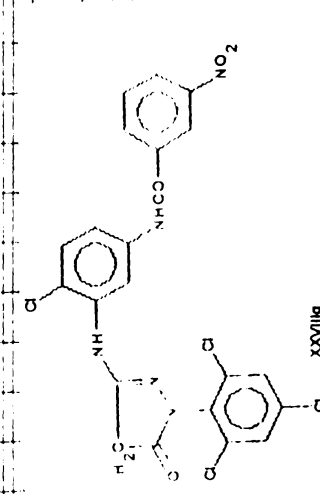
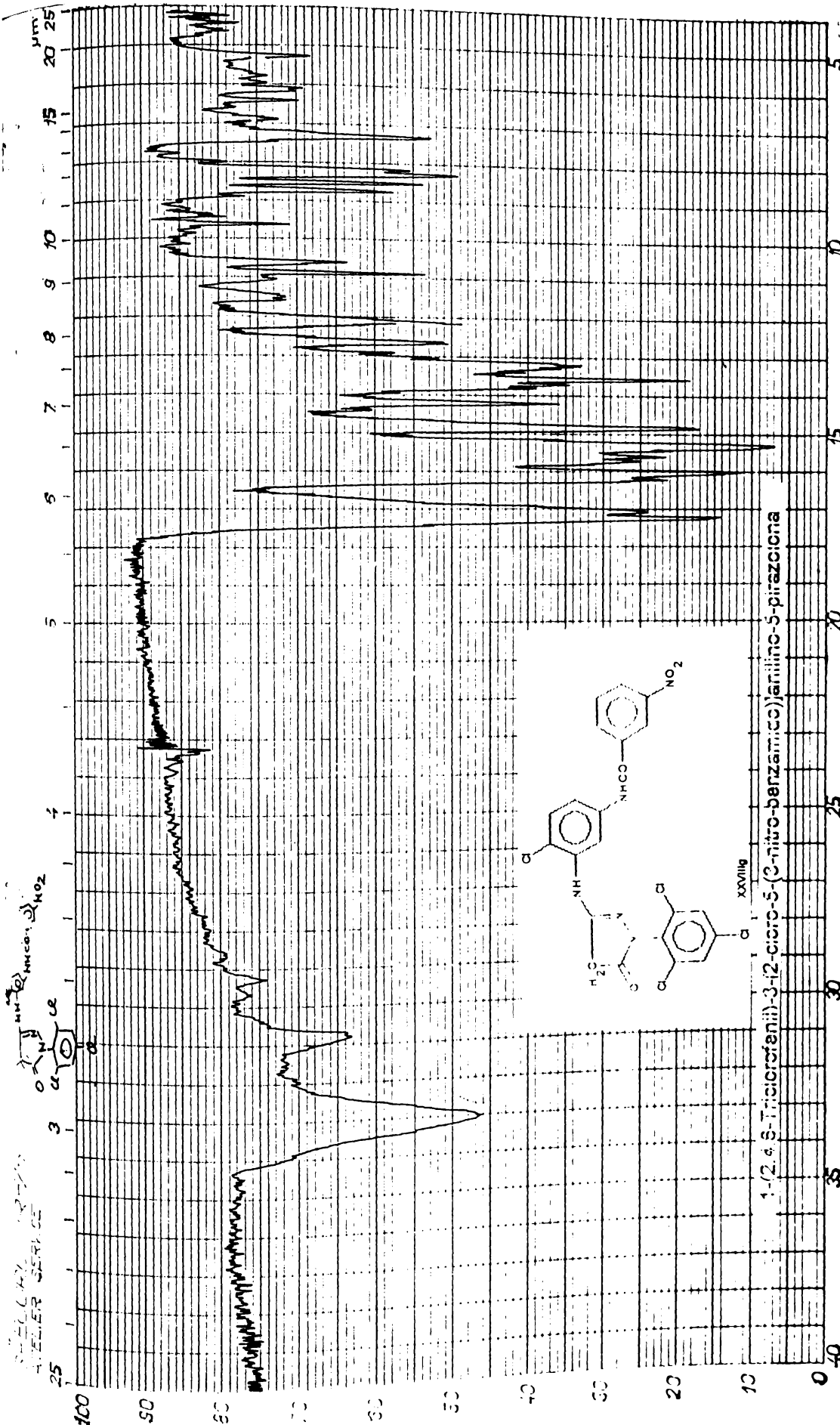
24.09.79

Meirly



1-(2,4,6-trichlorofenil)-3-(2-dicloro-5-(2,4-di-*p*-pentilaminox)-1-*o*-vitamico)pirazolo-5-pirazonona



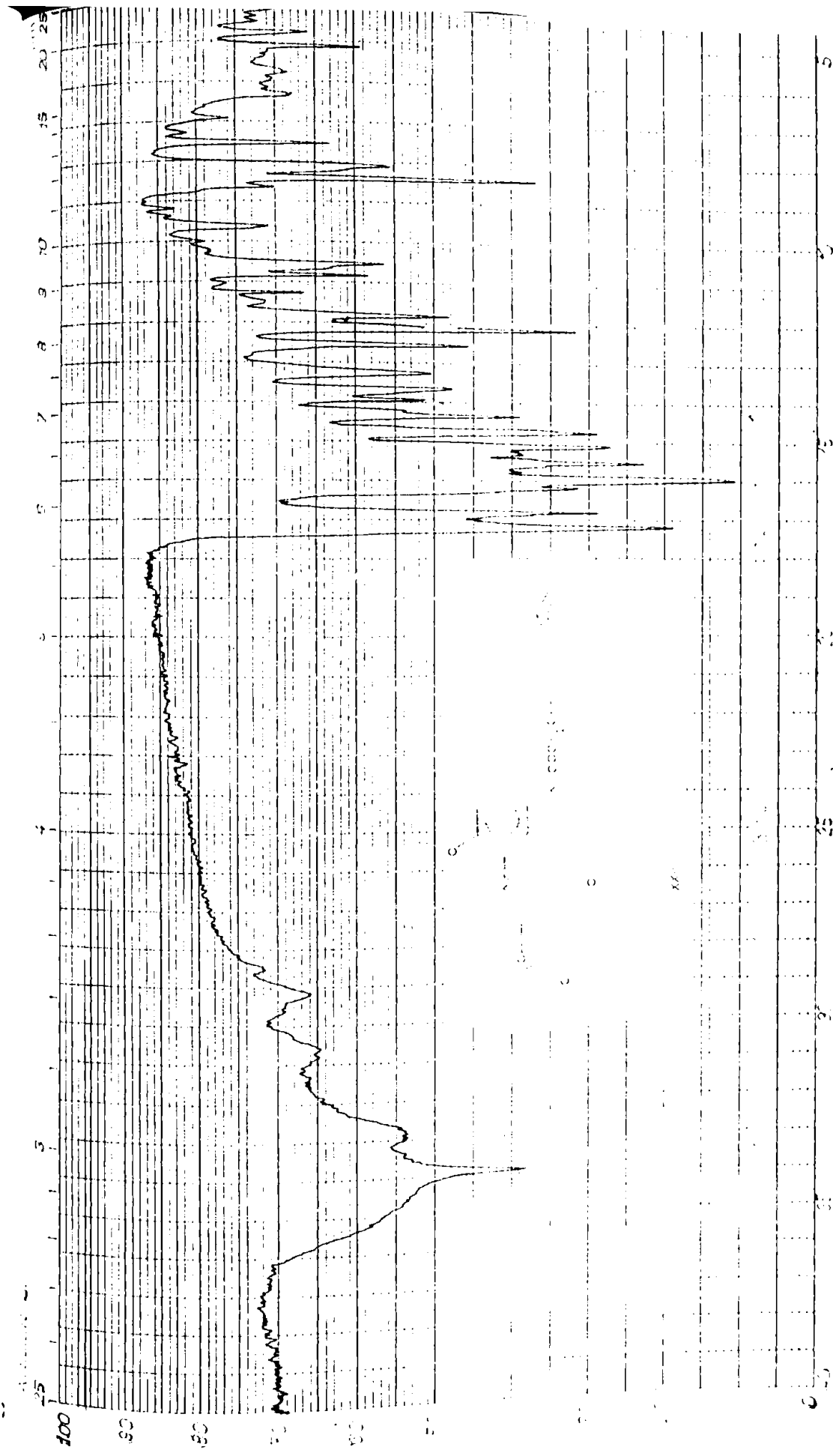


1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-(3-nitro-benzamido))anilino-5-piraziona

X100CM⁻¹
 8 X 1979

pastile KBr
 7,5 mm 1100 cm⁻¹
 2,21

M 3709



hasil tes KIR
 Dikumpulkan
 7-11-11
 A

16517 Supriatna

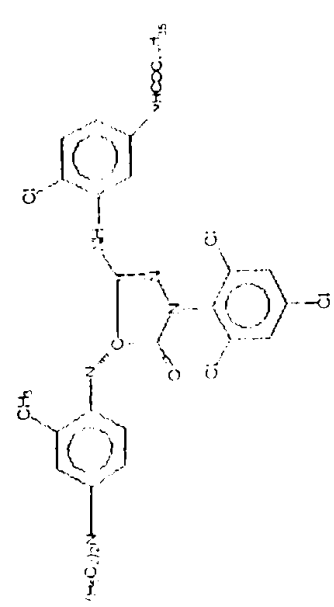
Wg	$\frac{m}{V}$ [g/l]	ϵ
1	$6,4996 \cdot 10^{-6}$	0,328
2	$9,3255 \cdot 10^{-6}$	0,463
3	$11,9159 \cdot 10^{-6}$	0,608
4	$14,2991 \cdot 10^{-6}$	0,754
5	$16,499 \cdot 10^{-6}$	0,842
6	$18,5359 \cdot 10^{-6}$	0,959
7	$20,4273 \cdot 10^{-6}$	1,058
2	$9,3255 \cdot 10^{-6}$	0,061
4	$14,2991 \cdot 10^{-6}$	0,088
6	$18,5359 \cdot 10^{-6}$	0,108

$$c = \frac{G}{V} \cdot 10^{-4}$$

$$G = 1,51 \cdot 10^{-3}$$

$$V = 844,80385$$

$$\epsilon = 7,14958 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{10+V}{10+V}}$$



1-(2,4,6-Trichlorofenyl)-3-(2-chloro-5-stearcoilamino)anilino-4-(2-methyl-4-dietilamino)-phenyl-imino-5-pirazoiona (XLa)

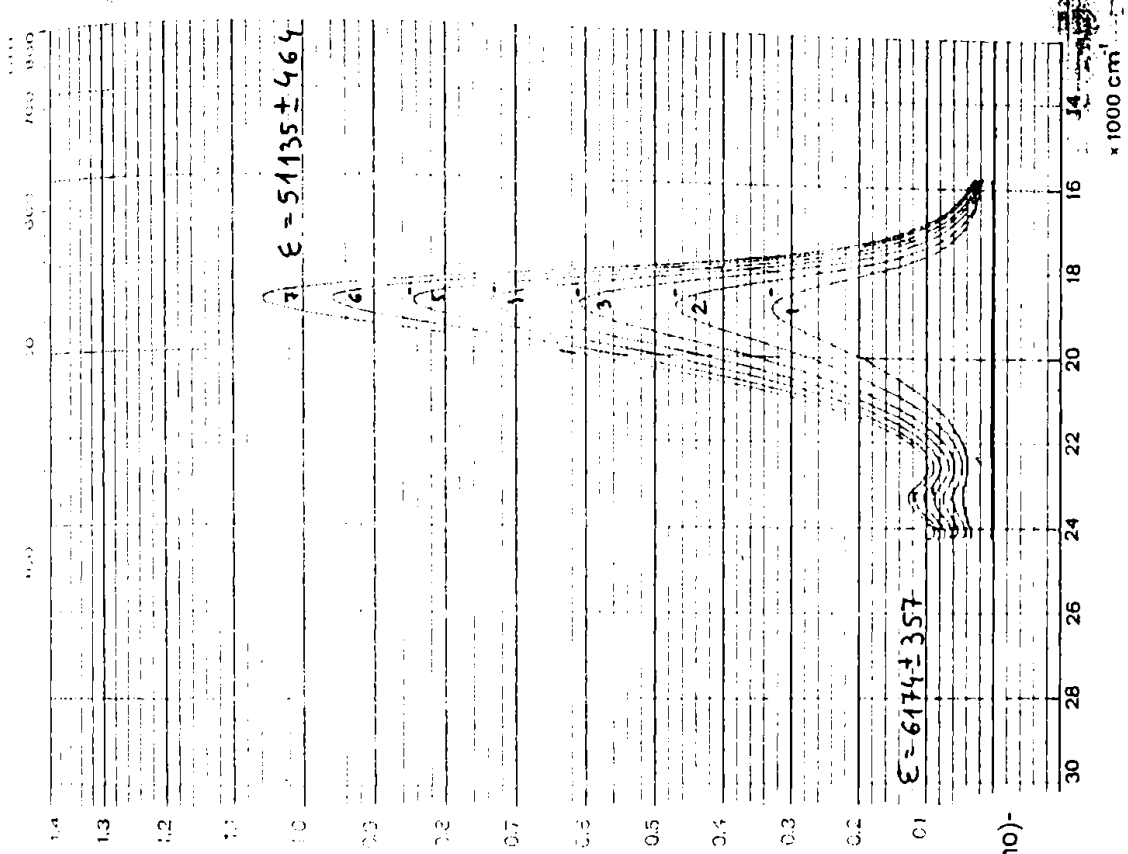
Probe CM 3703

Konzentration 1,510 mg / 25 ml

Schichtdicke 1 cm

Vergleichsprobe $H_3COOC_2H_5$

Datum/Name



Meßbereich 330 - 800 nm

Maßstab 1/2 x

Registrierzeit 2/2'

$$c = \frac{40 \text{ g}}{15 \cdot 10^3 \text{ ml}}$$

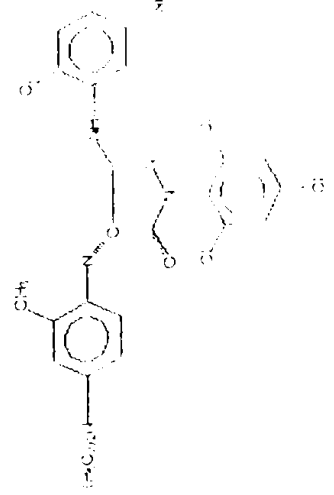
$$C = 0,97 \cdot 10^{-2}$$

$$A = 760,61132$$

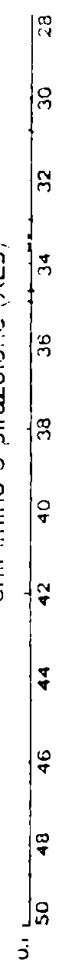
$$A = 5,10095 \cdot 10^5 \frac{V}{10^4 U}$$

$$\epsilon = \frac{E}{\lambda \cdot c}$$

λ	C	A	ϵ
1	$4,6372 \cdot 10^{-6}$	0,311	$6,7066 \cdot 10^7$
2	$6,6534 \cdot 10^{-6}$	0,442	$6,6432 \cdot 10^7$
3	$8,5016 \cdot 10^{-6}$	0,566	$6,634 \cdot 10^7$
4	$10,2019 \cdot 10^{-6}$	0,668	$6,5478 \cdot 10^7$
5	$11,7711 \cdot 10^{-6}$	0,761	$6,4648 \cdot 10^7$
C	$13,2216 \cdot 10^{-6}$	0,882	$6,694 \cdot 10^7$
2	$6,6534 \cdot 10^{-6}$	0,052	$7,816 \cdot 10^7$
4	$10,2019 \cdot 10^{-6}$	0,08	$7,842 \cdot 10^7$
C	$13,2216 \cdot 10^{-6}$	0,108	$8,167 \cdot 10^7$



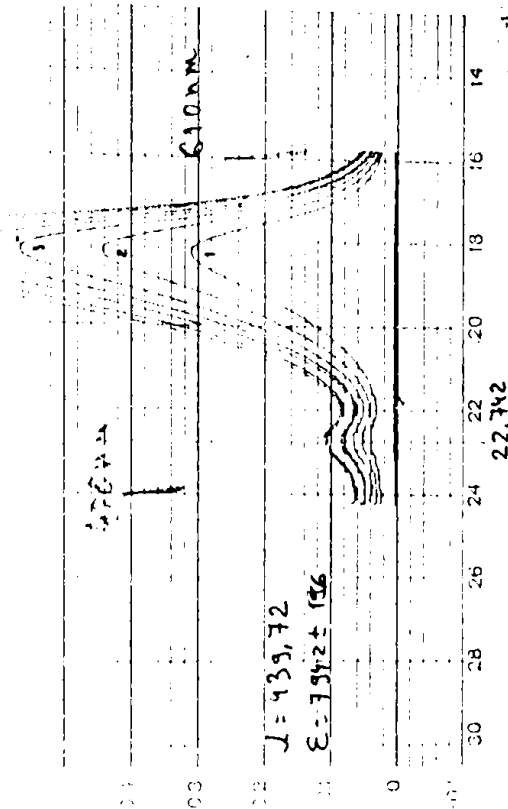
1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(2-dichloro-5-tetrahydroimidazol-2-yl)-2-methyl-2-dimethylamino-phenyl-imino-5-pyrazolone (XLB)



Probe (N) 3704
 Nr
 Datum: 11.11.2019
 Konzentration 0,97 g/ml / 10 ml
 Schichtdicke 1 cm
 Vergleichsprobe (4,5000045)

$$\lambda = 533,33$$

$$\epsilon = 66110 \pm 889$$



Meßbereich 330-860 nm
 Maßstab 1/2
 Registrierzeit 1,2

λ	k [cm ⁻¹]	ϵ
1	17,835 · 10 ⁶	0,298
2	17,1632 · 10 ⁶	0,432
3	12,9861 · 10 ⁶	0,553
4	15,5837 · 10 ⁶	0,658
5	17,9812 · 10 ⁶	0,771
6	20,2011 · 10 ⁶	0,870
7	19,1632 · 10 ⁶	0,957
8	15,5337 · 10 ⁶	0,979
9	20,2011 · 10 ⁶	0,105

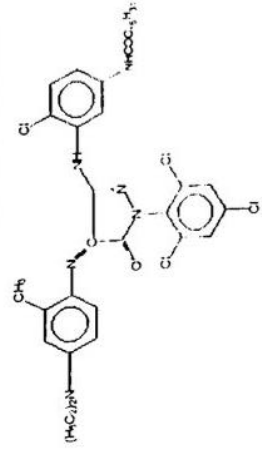
$$E = 10 \cdot \frac{c}{d} \cdot l$$

$$E = 1,591 \cdot 10^3$$

$$k_{\text{tot}} = 816,74968$$

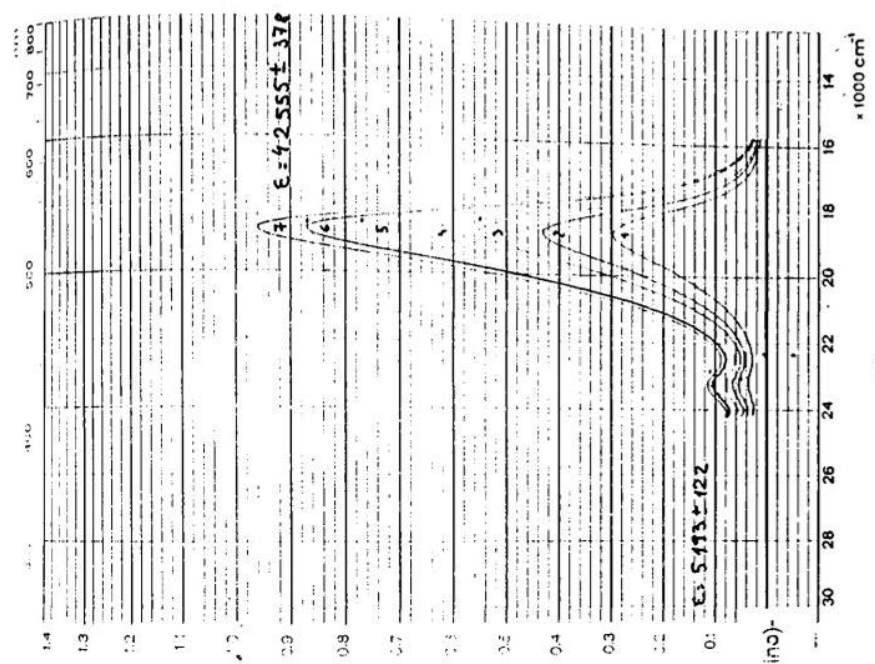
$$E = 7,75186 \cdot 10^5$$

$$\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

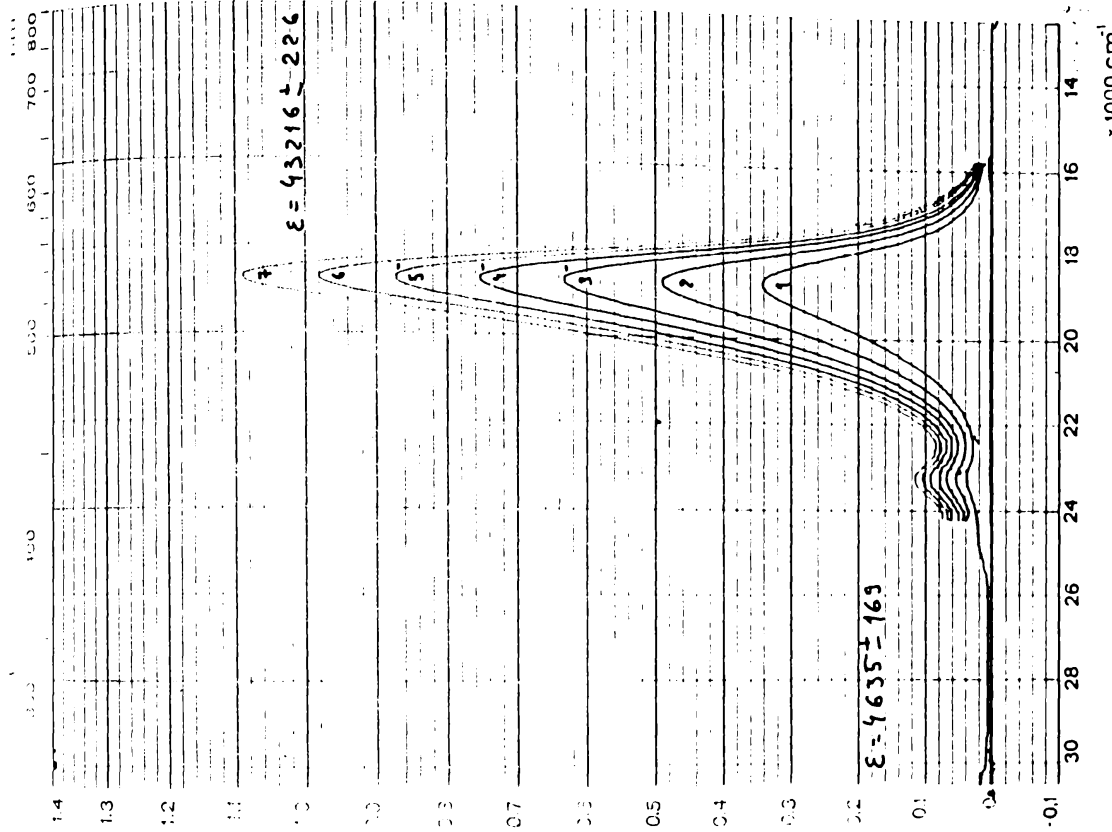


1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-palmitoilamino)anilino-4-(2-metil-4-dietilamino)-fenil-imino-5-pirazolo (XLC)

Probe CK 3705
 Nr.
 Datum: Name
 Konzentration 1,591 mg / 1 cm²
 Schichtdicke 1 cm
 Vergleichsprobe 0,5 (CoCl₂ · 6H₂O)

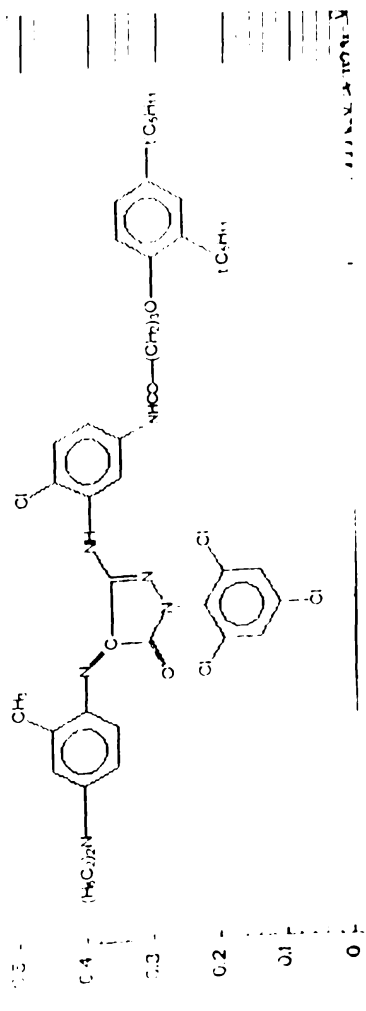


Messbereich 330-6004 cm⁻¹
 Maßstab 1:24
 Registrierzeit 2,21



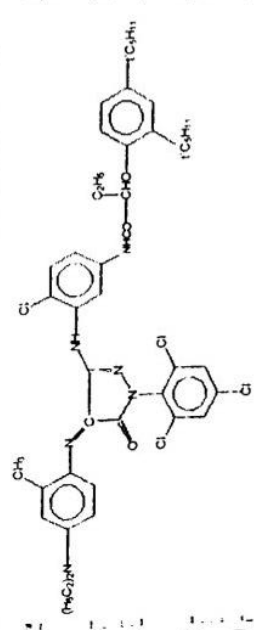
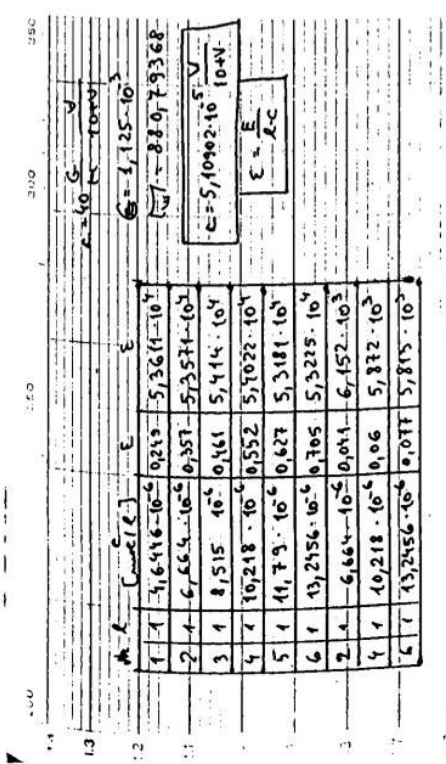
Abz. λ	ϵ [cm ² mol ⁻¹]	E
1	$7,9359 \cdot 10^6$	0,34
2	$11,3863 \cdot 10^6$	0,491
3	$14,5491 \cdot 10^6$	0,633
4	$17,559 \cdot 10^6$	0,754
5	$20,145 \cdot 10^6$	0,873
6	$22,632 \cdot 10^6$	0,98
2	$11,3863 \cdot 10^6$	0,055
1	$17,559 \cdot 10^6$	0,079
6	$22,632 \cdot 10^6$	0,103

$d = 10 \frac{cm}{m} \cdot \frac{V}{10 + V}$
 $G = 1,861 \cdot 10^{-5}$
 $n_{21} = 852,7395$
 $\epsilon = 8,72951 \cdot 10^5 \frac{V}{10 + V}$
 $\epsilon = \frac{E}{d \cdot c}$



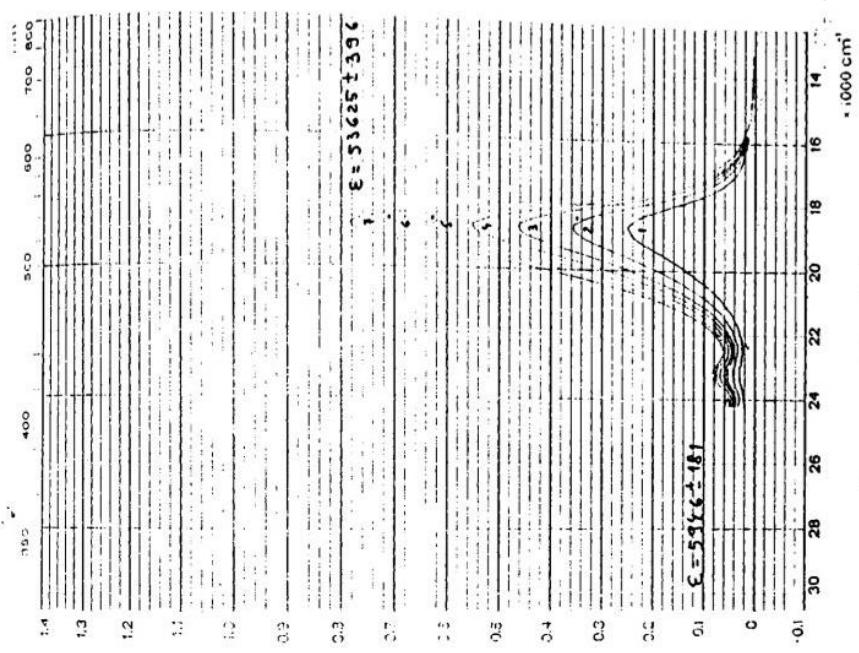
1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(2-chloro-5-(2,4-dichlorophenoxy)-butylamino)-5-pyrazolone (XL e)

Probe C14 3706
 Konzentration 1,861 mg/l 25ml
 Schichtdicke 1cm
 Vergleichsprobe 0,3000 G₂MS
 Datum: Name



0 (2,4,6-Trichlorofenyl)-3-(2-chloro-5-(2,4-dichlorophenoxy)-α-butiramic)-piperazin-2-yl-4-(2-methyl-4-diazinyl)-phenyl-methyl-3-pyrazolon (XII)

Probe (M 340)
 Konzentration 1,85 mg/l cm
 Schichtdicke 1 cm
 Vergleichsprobe (M₃) (COC₂MS)



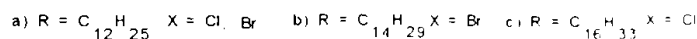
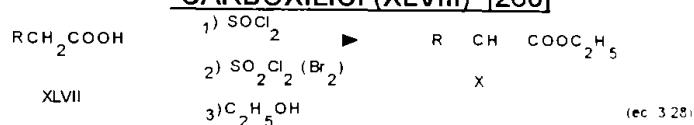
Meßbereich 330-800 cm⁻¹
 Maßstab 1/12 x
 Registrierzeit 2,2'

Pirazolonele XXVIII au fost caracterizate prin punct topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen:acetona = 9:1; identificare: oxidare în vapori de iod și stropire cu sol. 5% Na₂CO₃ și sol. alcoolică 5% de p-fenilendiamină XXIV), analiză elementară și spectroscopie IR, rezultatele fiind prezentate în tabelul 4. (cap. 3.3.4). Coloranții azometinici XL derivați din pirazolonele XXVIII au fost preparați urmând rețeta descrisă la cap. 4.2.6.

O purificare suplimentară a formatorilor de culoare XXVIII, în vederea testării pentru utilizare la fabricarea materialelor fotosensibile color, s-a realizat din alcool etilic: benzină de extracție = 3:1, în prezența unor antioxidanți specifici, astfel încât o soluție 2% de cuplant XXVIII în acetat de etil, să prezinte o transmitanță mai mare de 80% la 410 nm și 95% la 500 nm.

4.4. SINTEZA ANHIDRIDELOR ALCHIL SUCCINICE (VIII)

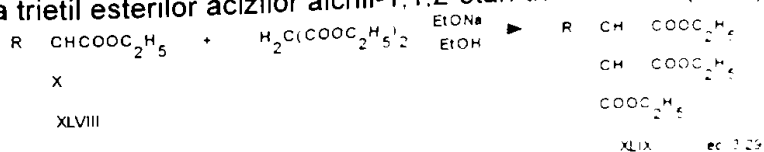
4.4.1. SINTEZA ESTERILOR ETILICI AI ACIZILOR (α-CLORO(BROMO)-CARBOXILICI (XLVIII) [260]



Într-un balon de 2 l, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux eficient (conectat la un sistem de vase de absorpție a gazelor acide), pâlnie de picurare și baie de încălzire se introduc 150 ml (2,06 mol) SOCl₂ și 1 mol acid carboxilic (palmitic, miristic sau stearic). Suspensia se încălzește în 2-3 ore la 60°C, apoi la 80°C (baie de apă), menținând reflux ușor, până la încetarea degajării de gaze (aprox. 2 ore). La soluția formată, se picură lent (4-6 ore), cu agitare, la reflux, 54 ml brom (1,05 mol) sau cantitatea echivalentă de clorură de sulfură. Refluxul se continuă 1-2 ore până nu se mai observă degajare abundentă de gaze. Soluția formată se răcește la 10-20°C și cu agitare energetică se picură, fără răcire, 300 ml alcool etilic absolut. Amestecul de reacție se încălzește puternic, degajând abundent SO₂ și HCl. După terminarea reacției de degajării de gaze, se răcește la temperatura camerei, se adaugă 400 ml acetat de etil și soluția rezultată se spală succesiv cu 2 x 200 ml sol. 5% NaHCO₃ și 100 ml sol. 15% NaCl. După anhidrizarea soluției esterilor XLVIII în acetat de etil cu 25 g Na₂SO₄ anhidru și filtrare, se distilă acetatul de etil la presiune redusă, obținând esterii XLVIII cu randament practic cantitativ. Purity esterilor XLVIII a fost considerată suficientă pentru a fi utilizați ca atare, deoarece purificarea lor prin distilare în vid conduce la randamente de 90-95% în produs pur [260].

4.4.2. SINTEZA ANHIDRIDELOR ALCHIL-SUCCINICE [258]

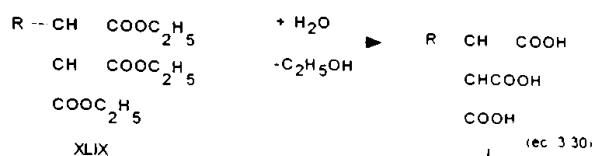
a) Sinteza trietil esterilor acizilor alchil-1,1,2-etan-tricarboxilici (XLIX)



Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, pâlnie de picurare, baie de încălzire, se dizolvă 2,53 g (0,11 mol) Na metalic în 50 ml alcool etilic absolut. La soluția obținută, se picură în aproximativ 30 minute, la 60-70°C, 16,7 ml

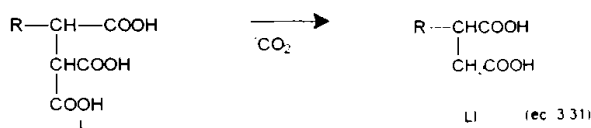
(0,11) malonat de dietil. La suspensia fină formată, se picură, la reflux, în 2-3 ore, o soluție de 0,1 mol ester etilic al acidului α -bromurat brut (XLVIII) în 10 ml alcool etilic absolut și se refluxează în continuare 10-12 ore. Suspensia rezultată se folosește ca atare în faza următoare.

b) Sinteza acizilor alchil-1,1,2-etantricarboxilici (L)



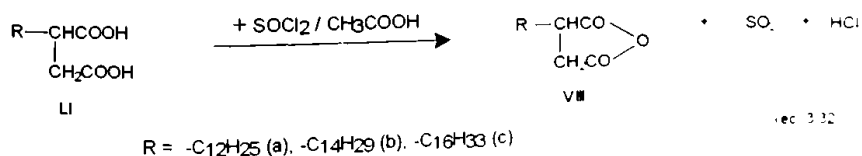
La suspensia de mai sus, se adaugă, la temperatura camerei, fără răcire, o soluție de 14 g (0,35 mol) NaOH în 30 ml apă. Suspensia vâscoasă formată se încălzește la reflux timp de 3-4 ore, când se formează o soluție limpede. Se adaugă 100 ml xilen și cu agitare se picură, fără răcire, 30 ml HCl conc. Emulsia caldă formată se separă, soluția xilenică fiind folosită la faza următoare. În cazul când acidul intermediar LI precipită, suspensia-emulsia formată se filtrează, precipitatul se spală bine cu apă pentru îndepărtarea NaCl și se folosește ca atare la faza următoare. Soluția xilenică din filtrat se separă și se folosește împreună cu precipitatul.

c) Sinteza acizilor alchil-succinici (LI) prin decarboxilarea acizilor alchil-1,1,2-etan-tricarboxilici (L)



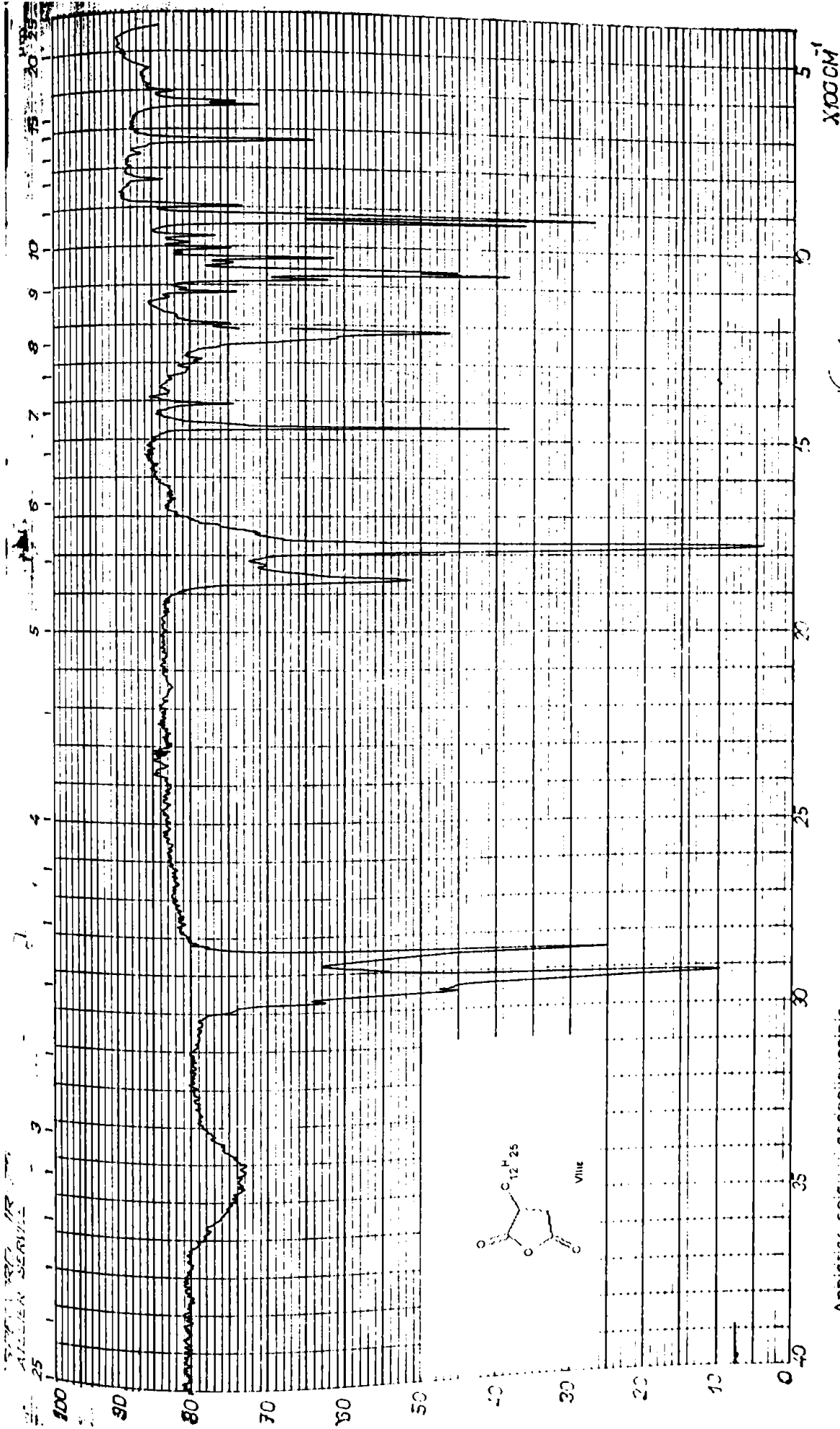
Soluția xilenică a acidului LI, sau acidul brut LI la care se adaugă faza xilenică separată anterior, se încălzește la 150°C (în baie) la presiune redusă, când concomitent cu distilarea xilenului are loc și decarboxilarea acizilor LI. După menținerea topiturii formate timp de 2-3 ore la 150°C, se răcește la 70°C și se adaugă 25 ml benzină de extracție.

d) Sinteza anhidridelor alchil succinice (VIII)



La soluția de la faza anterioară se adaugă 5 ml acid acetic și 11,9 g (0,1 mol) SOCl₂ în 30-60 minute. După încălzire la reflux, până la încetarea degajării de gaze (SO₂ + HCl) (aprox. 2-3 ore), solventul se distilă la sec, la presiune redusă. Rezidul solid rămas se recrystalizează din benzină de extracție sau benzină de extracție : acetat de etil (10:1) în prezența cărbunelui activ.

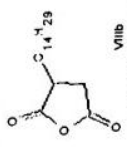
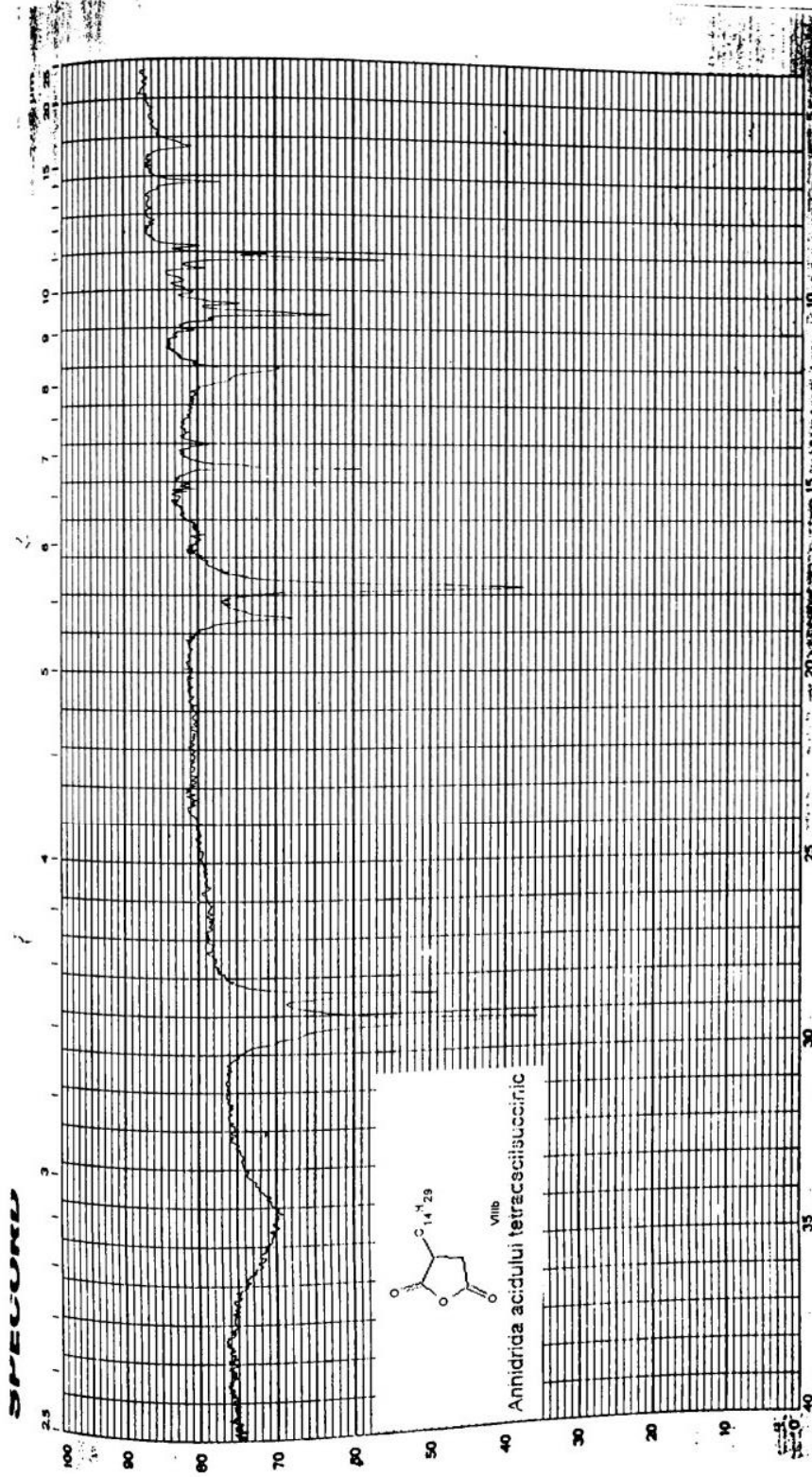
Anhidridele alchil succinice (VIIIa,b,c) obținute au fost caracterizate prin p t. cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck, solvent: acetat de etil, eluent = benzen:metanol = 7:3; identificare în vapori de iod) și spectroscopie IR (pastilă KBr). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5 (cap. 3.4). Amestecul de anhidride alchil succinice VIIIa + b obținut prin această metodă este identic cu amestecul VIIIa + b obținut conform metodei D prezentată în figura 9 (cap 3.4).



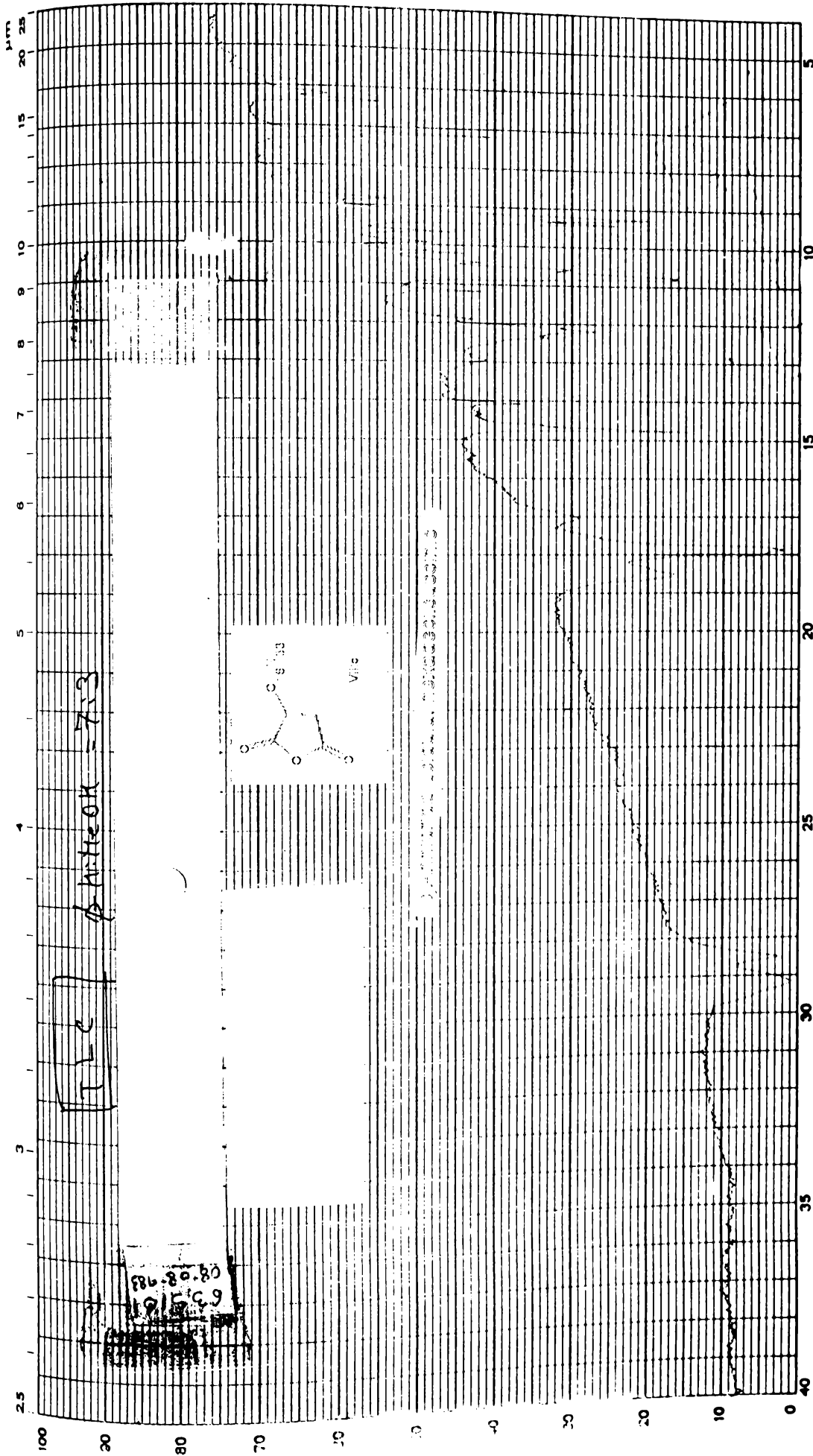
5000-600 KHz
 4.5 mm, 100 cm
 F = 3
 I = 2.2
 A 1

Amidic acid: adelicisuccinic

11-11-582



Probe 6051 nr. 7576 Konzentration *Calitolin*
 Schichtdicke *Postila KPr*
 Vergleichsprobe *KPr*
 Meßstab *7,5mm/100cm*
 Spalt *3*
 Verstärkung *1*
 Zeitkonstante *1*
 Verzügerer *0,14*
 Registrierzeit *9,2* s.
 Nr. *50.07.83*
 DatumName



x 100 cm⁻¹

Probe 6351B
 Nr. H. 68.5-70°C
 • P. 28. P.

Konzentration calitativ
 Schichtdicke Pad K13
 Vergleichsprobe K13

Maßstab 7,5 mm/100 cm⁻¹
 Spalt 3
 Registrierzeit 2,2'

Verstärkung 1
 Zeitkonstante 1
 Verzögerer 0,1A

mit ~~Spalte~~ AVR

4.5. SINTEZA FORMATORILOR DE CULOARE COLORATI (CUPLANTI MASCA) (LIII, LIV, LV, LVI) PROVENITI DIN FORMATORII DE CULOARE I, II, III, XXVIII [189] (ec.3.33-3.36)

Modul de lucru pentru obținerea formatorilor de culoare colorați LIII, LIV, LV, LVI este practic identic, diferențele fiind la faza de precipitare, unde cantitățile de apă sunt adaptate de la caz la caz.

Intr-un balon de 100 ml, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, baie de răcire-încălzire, se dizolvă 0,022 mol anilină substituită (LII) în 15 ml alcool etilic, 15 ml apă și 5 ml HCl conc. Soluția se răcește la 0-5°C și se diazotează cu o soluție de 1.6g NaNO₂ în 5 ml apă. După 30 minute de perfectare la 0°C, soluția de sare de diazoniu se picură în soluția de formator de culoare I, II, III, XXVIII.

Intr-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, baie de răcire, se dizolvă 0,02 mol formator de culoare I, II, III sau XXVIII în 150 ml acetonă. După răcire la aproximativ 5°C se picură o soluție de 2g NaOH în 20 ml alcool etilic.

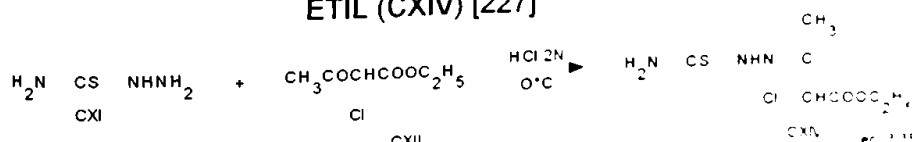
La soluția alcalină a formatorilor de culoare se picură, la 5-10°C, în aproximativ 15 minute soluția de sare de diazoniu preparată mai sus. Soluția colorată formată se menține 1 oră la 5-10°C, apoi se încălzește la temperatura camerei și se tratează cu 5 ml HCl conc. Se încălzește la 50°C și se picură apă până la persistența tulburării, se răcește la 10-20°C; timp de 24 ore, după care colorantul precipitat se filtrează.

Coloranții azoici (LIII, LIV, LV, LVI) obținuți, sunt suficient de puri cromatografic pentru a fi testați și utilizați. Cromatografia în strat subțire s-a efectuat pe silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil =9:1. Spectrele electronice în domeniul vizibil au fost realizate în soluție de acetat de etil, rezultatele fiind prezentate în tabelele 6, 7, 8, 9 (cap. 3.5).

4.6. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-AMINO PIRAZOLULUI (CXVI)

4.6.1. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-AMINO-PIRAZOLULUI, CU SEPARAREA INTERMEDIARILOR [227]

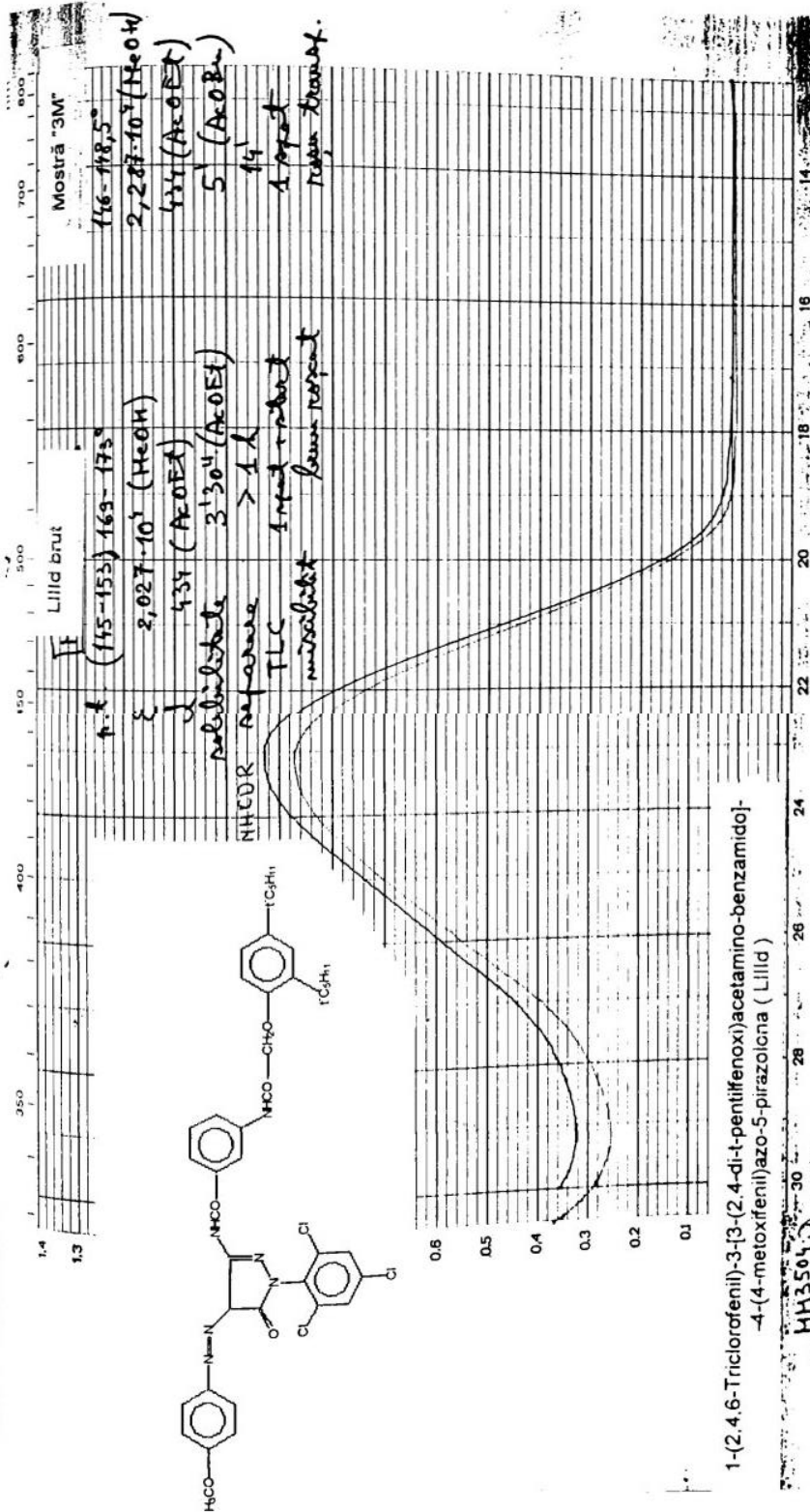
4.6.1.1. SINTEZA TIOSEMICARBAZONEI α-CLOROACETILACETATULUI DE ETIL (CXIV) [227]



Intr-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare și baie de apă-gheață, se dizolvă 9,1 g (0,1 mol) tiosemicarbazidă (CXI) în 50 ml HCl 2N. La suspensia rezultată, cu răcire la 0°C, se picură în aproximativ 1 oră, 13.9 ml (0.1 mol) α-cloroacetilacetat de etil (CXII). Suspensia albă formată se menține cu agitare 2 ore la 0-5°C, după care se filtrează și se spală pe filtru cu eter etilic. Se obțin 19 g produs alb-gălbui cu p.t. 82-84°C (desc.). Randament 80%.

Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen:metanol=3:7; identificare în vapori de iod) indică 1 spot.

Prin păstrarea la temperatura camerei chiar 24 h, produsul se descompune, cu formarea unei colorații portocalii.



1-(2,4,6-Trichlorofenyl)-3-((3-(2,4-di-t-pentifenoxy)acetamino-benzamidol)-4-(4-metoxifenil)azo-5-pirazolona (Lilid))

MH3504
 150
 434

Probe Nr.

Konzentration
 Schichtdicke

Vergleichsprobe

Meßbereich
 Maßstab
 Registrierzeit

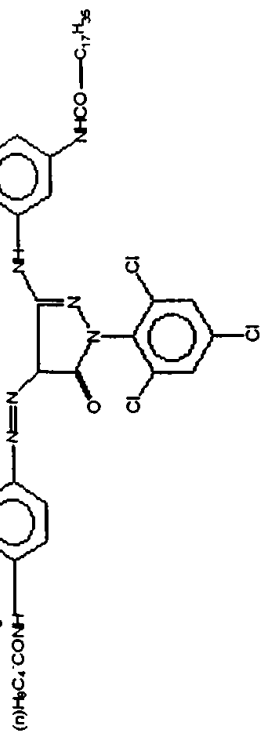
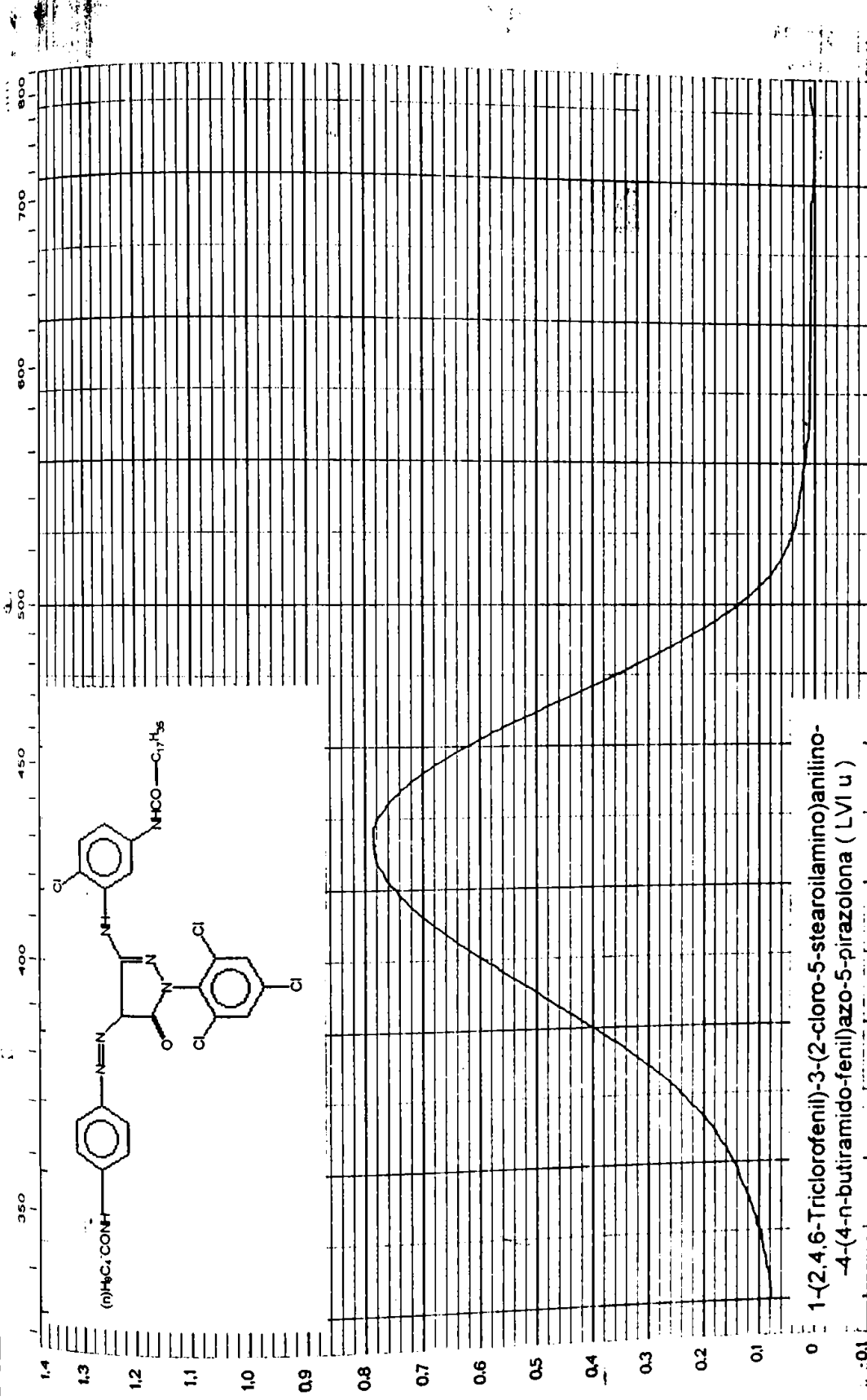
x 1000 cm

Registrierzeit 2,2

Mostrá "3M"
 146-118,5
 2,287 · 10³ (HeOH)
 434 (AcOEt)
 5 (AcOEt)
 14
 1 spot
 keine Trennung

Lilid brut
 (145-155) 169-175
 2,027 · 10³ (HeOH)
 434 (AcOEt)
 3 · 10⁴ (AcOEt)
 > 1 h
 1 spot
 keine Trennung

NHCDR
 mischelbst
 TLC
 1 spot
 keine Trennung



1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-chloro-5-steoroilamino)anilino-4-(4-n-butiramido-fenil)azo-5-pirazolona (LVI u)

23400

Amortur

Probe H71

Konzentration 0,01 mg/ml

Schichtdicke 1 cm

Datum Name

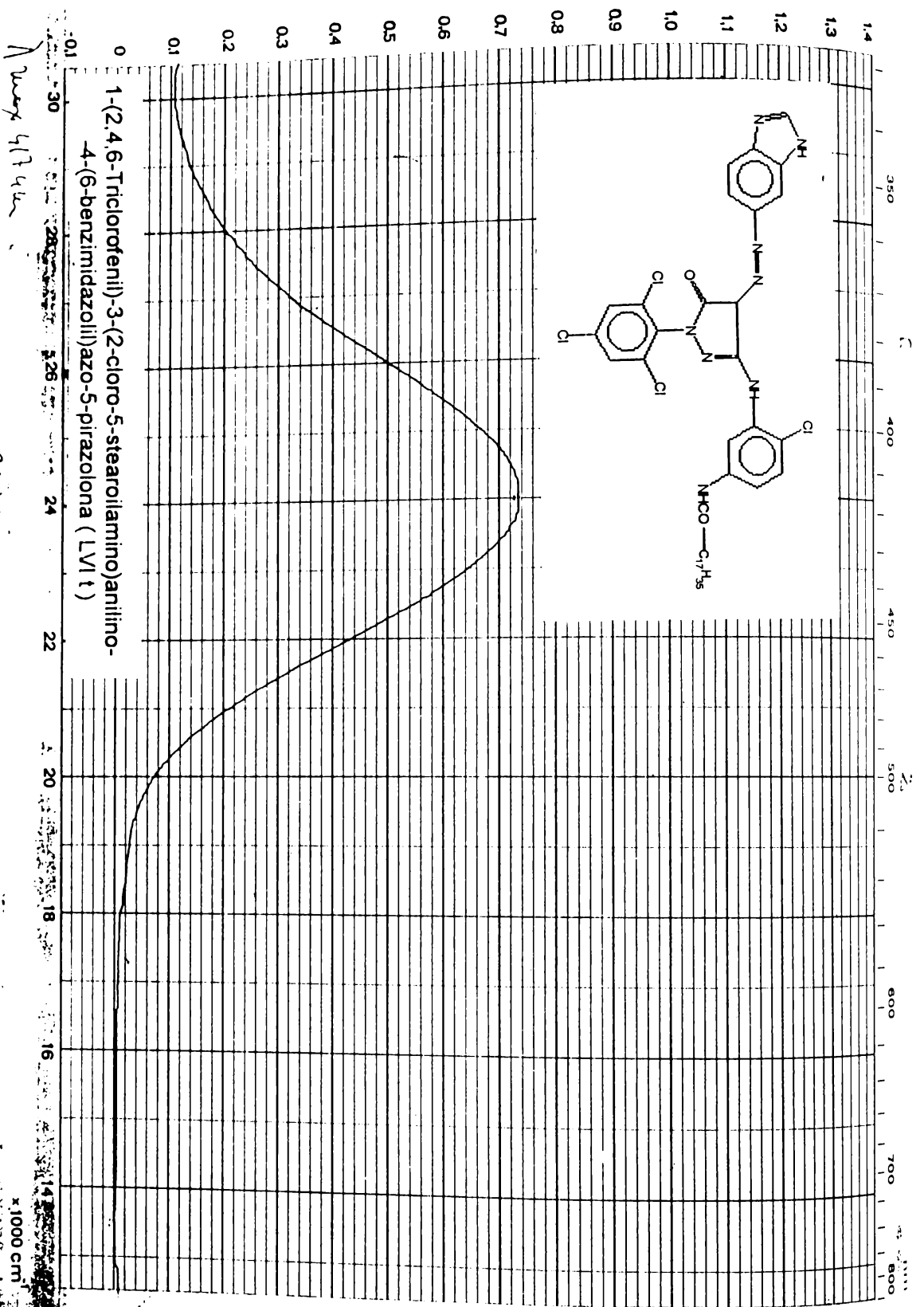
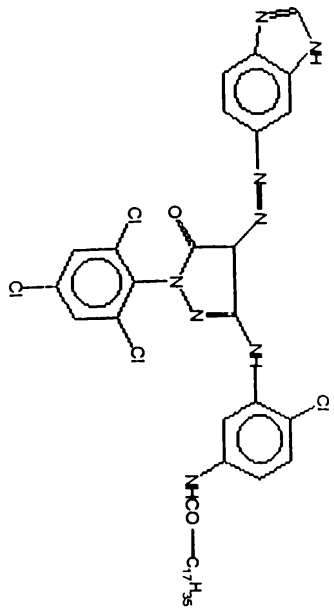
Vergleichsprobe C₄H₉COOC₂H₅

Meßbereich 330-800 cm⁻¹

Maßstab 1x

Registrierzeit 22'

x 1000 cm⁻¹



1-(2,4,6-Trichlorofenyl)-3-(2-chloro-5-stearoilamino)anilino-4-(6-benzimidazolyl)azo-5-piazolona (LVI 1)

24000

Probe H 13

Nr.

Datum, Name

Konzentration 1.26×10^{-4} g/l

Schichtdicke 1 cm

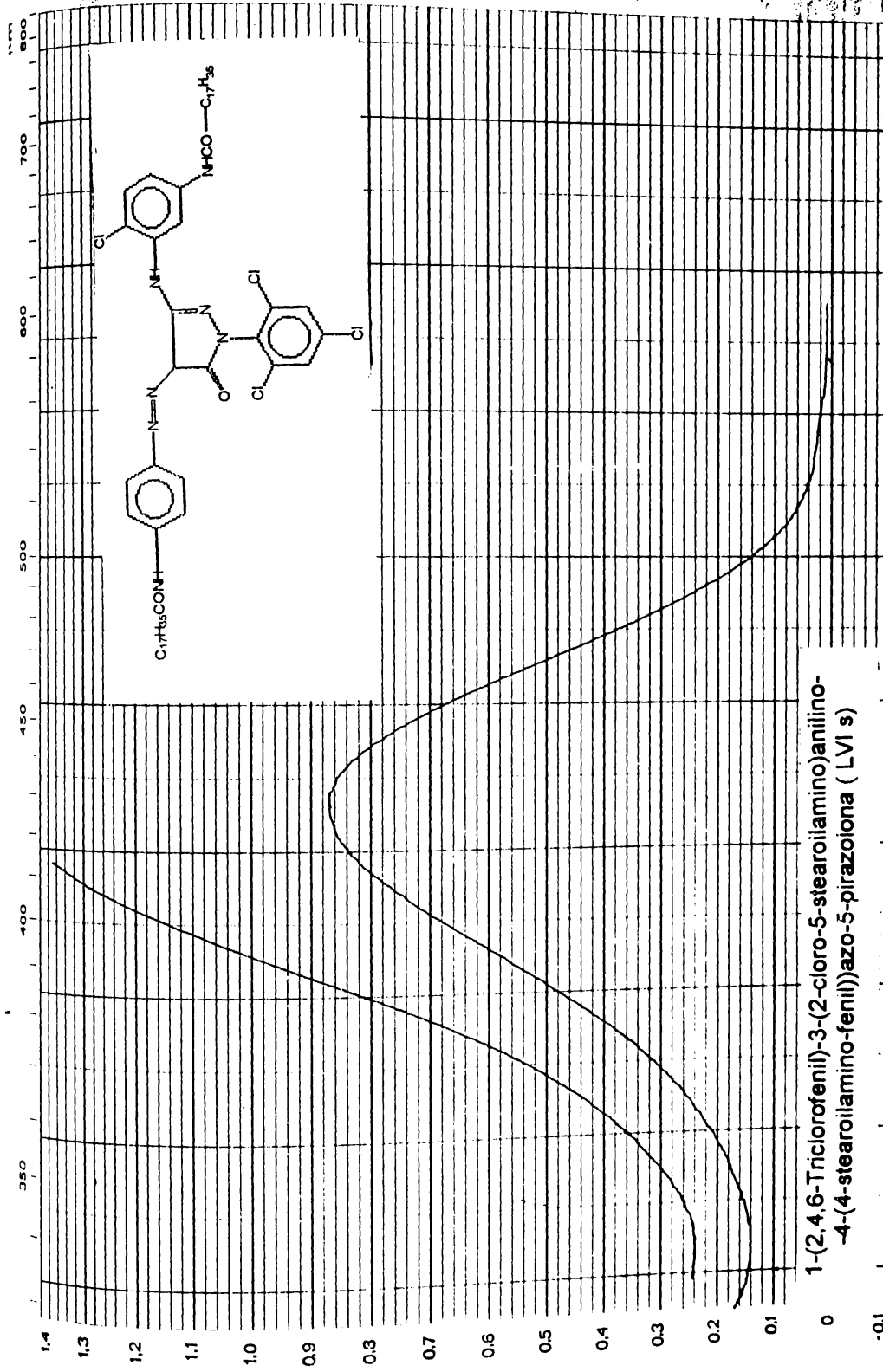
Vergleichsprobe M_2 (0.06 g/l)

Meßbereich 330-800 cm^{-1}

Meßstab 1 cm

Registrierzeit 4,2'

$\times 1000 \text{ cm}^{-1}$



1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-cloro-5-stearoilamino)anilino-4-(4-stearoilamino-fenil)azo-5-pirazoiona (LVI s)

23/100

max 427 cm

Probe Nr.

Datum/Name

Konzentration *Calib*

Schichtdicke *1 cm*

Vergleichspröbe *Chy 600G 115*

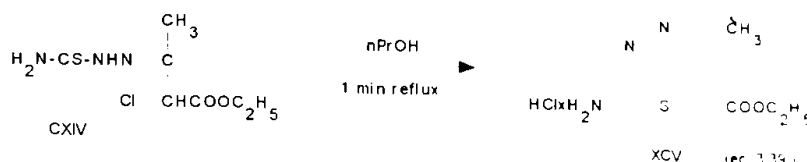
Meßbereich 330 - 800 $\times 1000 \text{ cm}^{-1}$

Meßstab *1%*

Registrierzeit 2,2

De asemenea, la mărirea șarjei la 0,25-0,5 moli, la faza de uscare pe filtru a produsului CXIV prin spălare cu eter etilic, se produce descompunerea, observată vizual, prin trecerea de la precipitat alb-gălbui, cristalin, la pastă portocalie, în decurs de 1-2 ore. Această constatare ne-a determinat să renunțăm la separarea acestui intermediar instabil și să-l folosim așa cum rezultă la prepararea sa în soluție de acid clorhidric și de asemenea în soluție alcoolică în absența acidului clorhidric.

4.6.1.2. SINTEZA 2-AMINO-5-METIL-6-ETOXICARBONIL-1,3,4-TIADIAZINEI (CXV) DIN TIOSEMICARBAZONA- α -CLOROACETILACETATULUI DE ETIL (CXIV) [227]



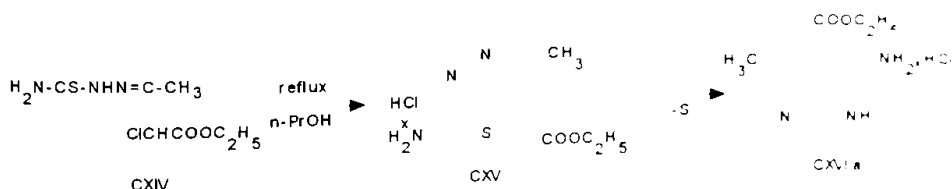
Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, baie de răcire-încălzire, la 50 ml alcool n-propilic, încălzit la 70°C, se adaugă 9,5 g (0,04 mol) tiosemicarbazonă (CXIV). Soluția galbenă rezultată se încălzește rapid la reflux, după care se răcește la aproximativ 50°C și se filtrează.

Obs. Filtrarea durează foarte mult (2-3 ore) din cauza apariției unui precipitat în filtrat. După răcire la temperatura camerei se refiltrează soluția tulbură, filtratul fiind precipitat lent în 200 ml eter etilic. După filtrare și uscare, se obțin 5g produs amorf galben cu punct de topire care indică un amestec complex: 85-93°C, 110-120°C, 155°C (desc.).

Reluarea încercării de mai sus, fără filtrarea de la 50°C, conduce la 10 g produs galben-portocaliu (randament 80%), dar cu punct de topire 115-119°C. diferit de cel din literatură: 90°C (desc.) [227].

În urma acestei nereușite de reproducere a indicațiilor din literatură [227] am evitat separarea tiadiazinei CXV, prelungind timpul de refluxare.

4.6.1.3. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-AMINO-PIRAZOLULUI, DIN TIOSEMICARBAZONA α -CLORO-ACETILACETATULUI DE ETIL (CXIV) FARA SEPARAREA 2-AMINO-5-METIL-6-ETOXICARBONIL-1,3,4-TIADIAZINEI (CXV)



Intr-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, baie de răcire-încălzire, o suspensie formată din 9,5g (0,4 mol) tiosemicarbazonă (CXIV) (obținută în mediu de HCl conc; cap.4.6.1.1) în 40 ml alcool n-propilic se încălzește la reflux timp de 3 ore. Soluția portocalie formată la începerea refluxului se tulbură rapid (prin separarea sulfului) și se închide la culoare. Soluția roșu-închis formată se filtrează (la cald) după care se concentrează la sec la presiune redusă. Reziduiul semisolid se recristalizează din 20 ml alcool etilic absolut. Se obțin 3g produs portocaliu cu punct de topire ce indică amestec de compuși: 120°C, 139-142°C, 230°C.

Acest rezultat ne-a determinat să încercăm și alte condiții de reacție (alcool izo-propilic, alcool etilic, în prezența sau absența HCl conc.). De asemenea s-a utilizat tiosemicarbazona CXIV preparată în soluție alcoolică (alcool etilic, n-propilic) în absența HCl conc.

Rezultatele încercărilor sunt prezentate în tabelul 10 (cap. 3.7.1.).
Amino-pirazolul CXVI astfel obținut prezintă caracteristici apropiate de cele menționate în literatură, metoda de sinteză adoptată fiind prezentată în continuare.

4.6.2. SINTEZA DIRECTA A 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-AMINO-PIRAZOLULUI(CXVI) DIN TIOSEMICARBAZIDA (XCI) SI α -CLOROACETILACETAT DE ETIL (XCII) [265]

Intr-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, refrigerent, baie de răcire-încălzire, la o suspensie formată din 0,1 mol tiosemicarbazidă (CXI) fin majorată, în 100 ml alcooln-propilic, se picură, la 0-5°C, în aproximativ 1 oră, 0,1 mol α -cloroacetilacetat de etil (CXII). Suspensia formată se menține 3 ore la 0-5°C după care se încălzește la reflux timp de 3 ore. După filtrarea la cald a sulfului format, se distilă la o temperatură mai mică de 80°C, la presiune redusă, alcoolul n-propilic. La rezidul semisolid rămas se adaugă, după răcire, 12,5 ml HCl conc. și se agită energic pentru omogenizare. După filtrare, spălare cu eter etilic și uscare, se obține clorhidratul amino-pirazolului CXVIa cu randament de 60% și p.t. 152-157°C; 187-189°C [227]. Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = alcool etilic; eluent = benzen:metanol = 7:3; identificare vapori de iod) indică 3 componente, dar produsul brut se poate folosi ca atare la faza următoare.

Pentru purificare, produsului brut se transformă în baza liberă CXVI după care, cu HCl conc., se retransformă în clorhidratul CXVIa.

Baza liberă (CXVI)

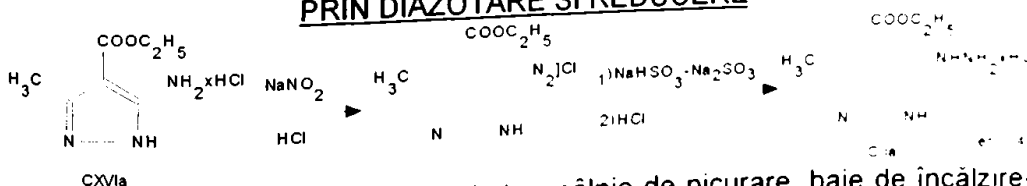
Produsul brut (CXVIa) obținut anterior se dizolvă la 80°C într-o soluție de 10 g acetat de sodiu în 100 ml apă și se filtrează la cald. Filtratul se răcește la temperatura camerei și cu agitare energică se însămânțează cu cristale de produs. După 24 ore se filtrează și se spală cu apă. Se obțin 13,5g produs umed. După uscare la temperatura camerei se obțin 8,2 g produs uscat (randament 50% față de tiosemicarbazidă) cu p.t. 45-49°C; 69°C [227].

Pentru retransformarea în clorhidrat, baza liberă se dizolvă la aproximativ 40°C în 10 ml HCl conc. După răcire la 20°C timp de 24 ore, filtrare, spălare cu eter etilic și uscare se obțin 10 g cristale alb-slab roz cu p.t. 182-185°C ; 187-189°C [227].

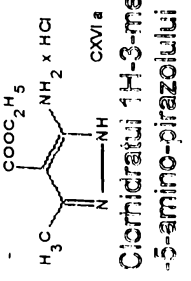
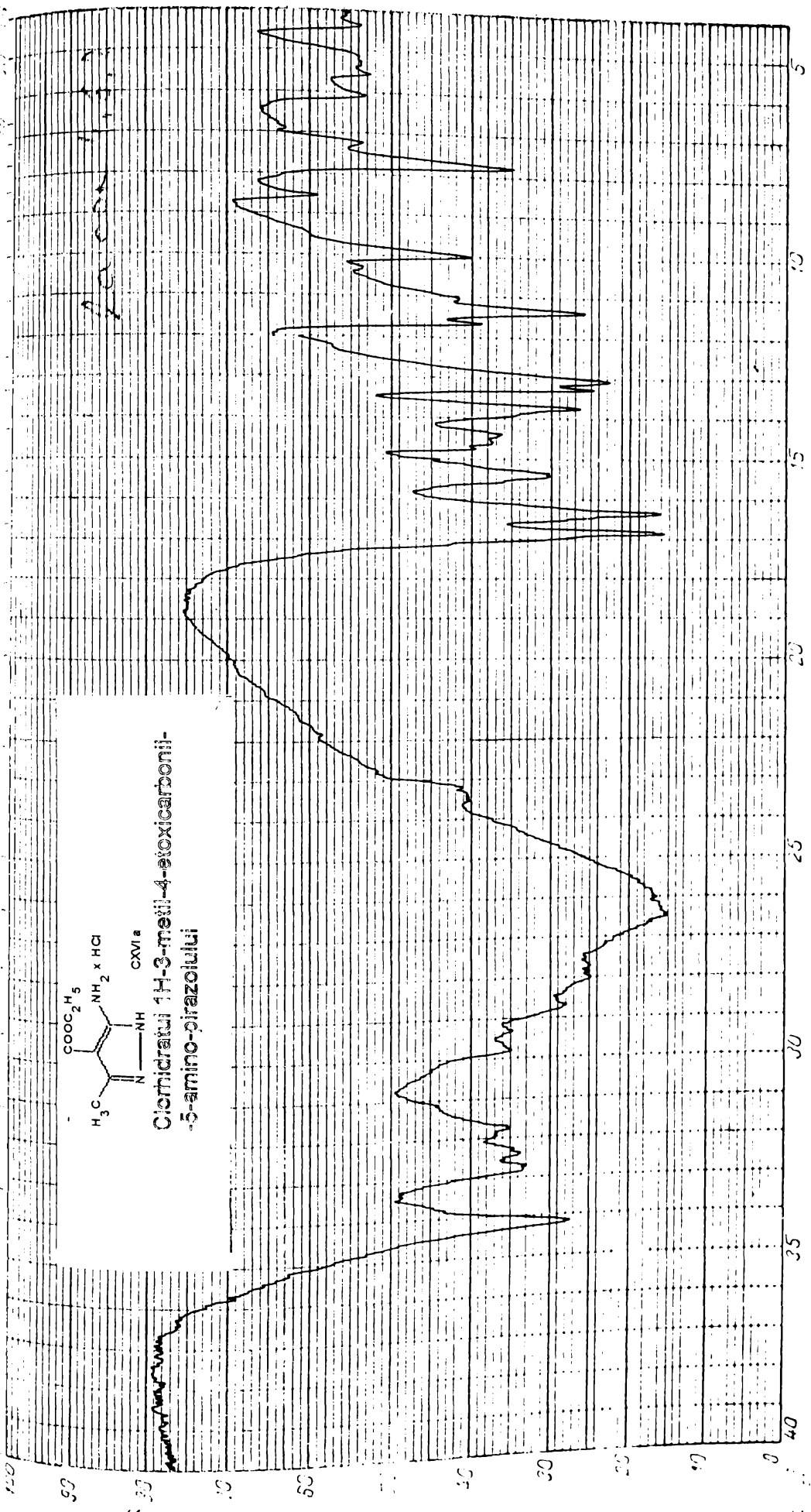
Spectroscopia IR și RMN confirmă structura produsului obținut.

4.7. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO- -PIRAZOLULUI (CII) SI A UNOR COMPUSI DERIVATI

4.7.1. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CII) DIN 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-AMINO-PIRAZOL (CXVI) PRIN DIAZOTARE SI REDUCERE



Intr-un balon de 1 l prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, baie de încălzire-răcire, se introduc 100 ml apă, 100 ml HCl conc. și 85 g amino-pirazol CXVI brut. După răcire, se introduce 100 ml apă, iar filtratul limpede se reintroduce în balon și încălzire la aproximativ 40°C se filtrează, iar filtratul limpede se reintroduce în balon și se răcește la 0-5°C. La suspensia fină formată se picură, cu agitare, în aproximativ 1 oră, o soluție de 34,5 g NaNO₂ în 120 ml apă. Soluția de sare de diazoniu se menține



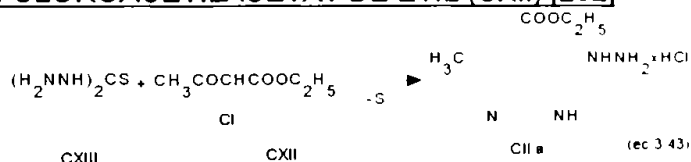
Probe Konzentration post. K₆
 Nr. Schichtdicke
 Datum; Name h 1-93 Vergleichspröbe K₁₀
Maßstab 1/1 x
Spalt 3
Registrierzeit 4,4
Verstärkung 3
Zeitkonstante 3
Verzögerung 3
x 100cm⁻¹
mit/ohne AVR

15 minute la 0-5°C, după care se picură repede (10-15 minute) într-un balon de 2 l. care conține o soluție rece (5-10°C) formată din 126 g Na₂SO₄, 29 g NaOH și 700 ml apă. Soluția maronie formată, se menține 30 minute la 5-10°C, se aduce la pH = 6 cu 60 ml HCl conc., se încălzește la 90°C, se decolorează cu cărbune activ și se filtrează fierbinte. Soluția galbenă rezultată se tratează cu 100 ml HCl conc. și se încălzește la fierbere 10 minute. După răcire timp de 48 ore la 0-5°C, filtrare și uscare, se obțin 77 g cristale alb-gălbui (CIIa) cu punct de topire 218-220°C; 221°C [228]. Randament 70% față de amino-pirazol (CXVI). Prin neutralizarea filtratului acid cu Na₂CO₃ se recuperează 20g hidrazino-pirazol (CII) brut cu p.t. 155-165°C, care se transformă (prin dizolvare în 20 ml HCl conc., răcire, filtrare, uscare) în 15g clorhidrat CIIa cu p.t. 215-220°C; randament total 92g (83%) față de amino-pirazolul CXVI și de 42% față de tiosemicarbazidă.

Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = alcool etilic; eluent=benzen:acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) indică doar urme de impuritate la clorhidratul hidrazino-pirazolului CIIa.

Spectroscopia IR și RMN confirmă structura produsului obținut.

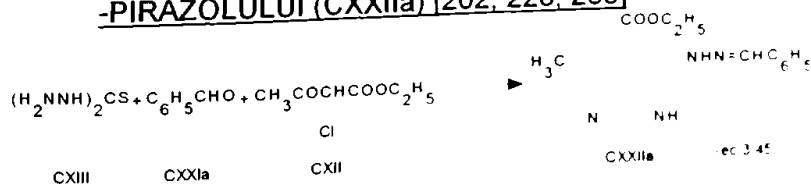
4.7.2. SINTEZA CLORHIDRATULUI 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CIIa) PRIN CONDENSAREA TIOCARBONOHIDRAZIDEI (CXIII) CU α -CLOROACETILACETAT DE ETIL (CXII) [202]



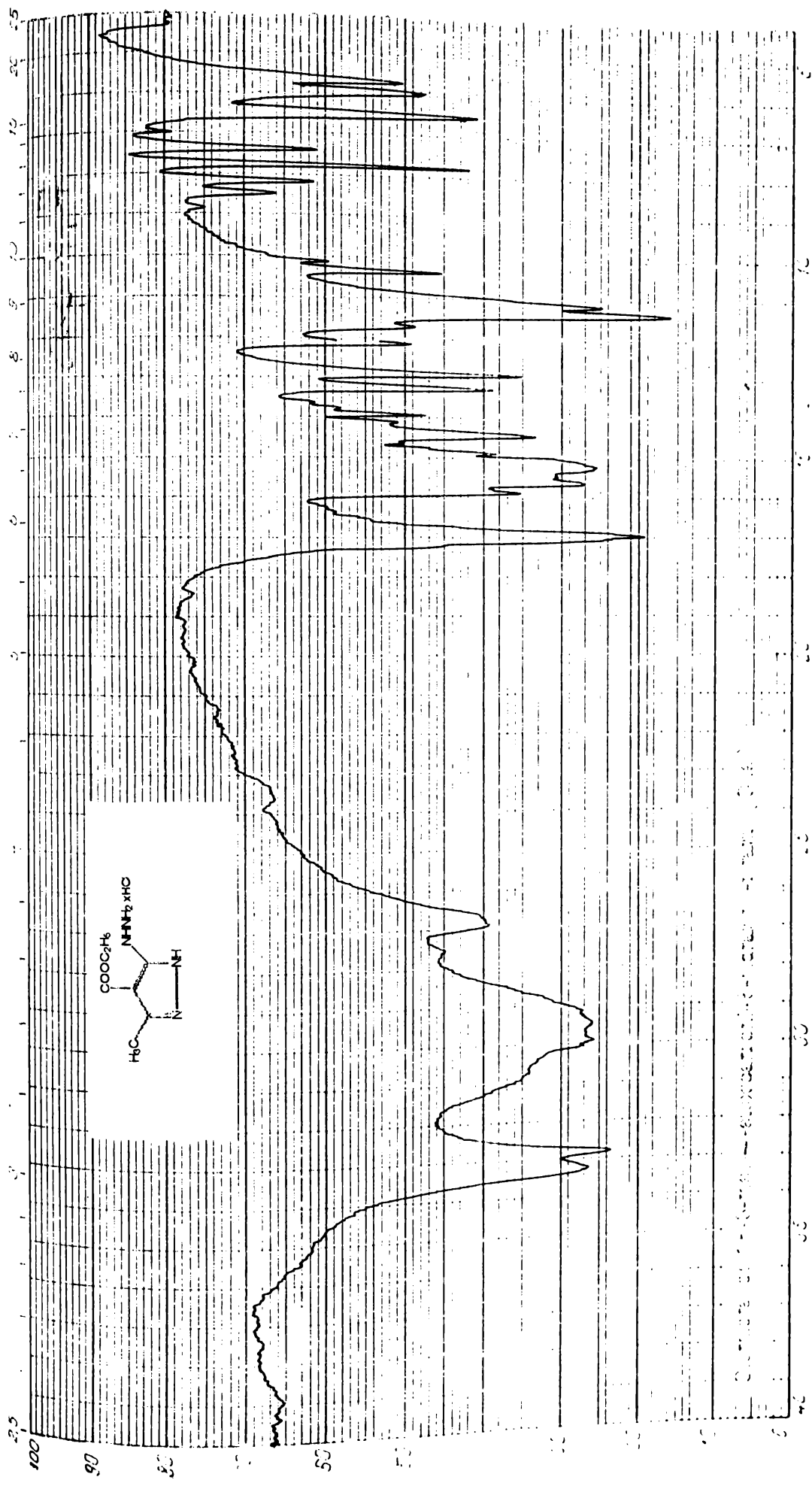
Intr-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator, refrigerent, pâlnie de picurare. baie de încălzire, la o suspensie fină de 10,6 g (0,1 mol) tiocarbonohidrazidă (CXIII) în 100 ml alcool etilic, se picură la reflux, 30 ml HCl conc. și în continuare în aproximativ 30 minute, 14 ml (0,1 mol) α -cloroacetilacetat de etil (CXII). După perfectare timp de 30 minute la reflux, se filtrează la cald sulful format și filtratul se răcește sub 10°C timp de 48 ore. Se obțin între 3,5-5 g cristale cafenii cu punct de topire 160-170°C. 190-192°C 205-210°C.

Randament = 16-23% în produs brut, necorespunzător din punct de vedere cromatografic(silicagel 60 Merck; solvent: acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod). Prin recristalizare din alcool etilic, randamentul ajunge la 15%, față de 23% indicat în literatură [202].

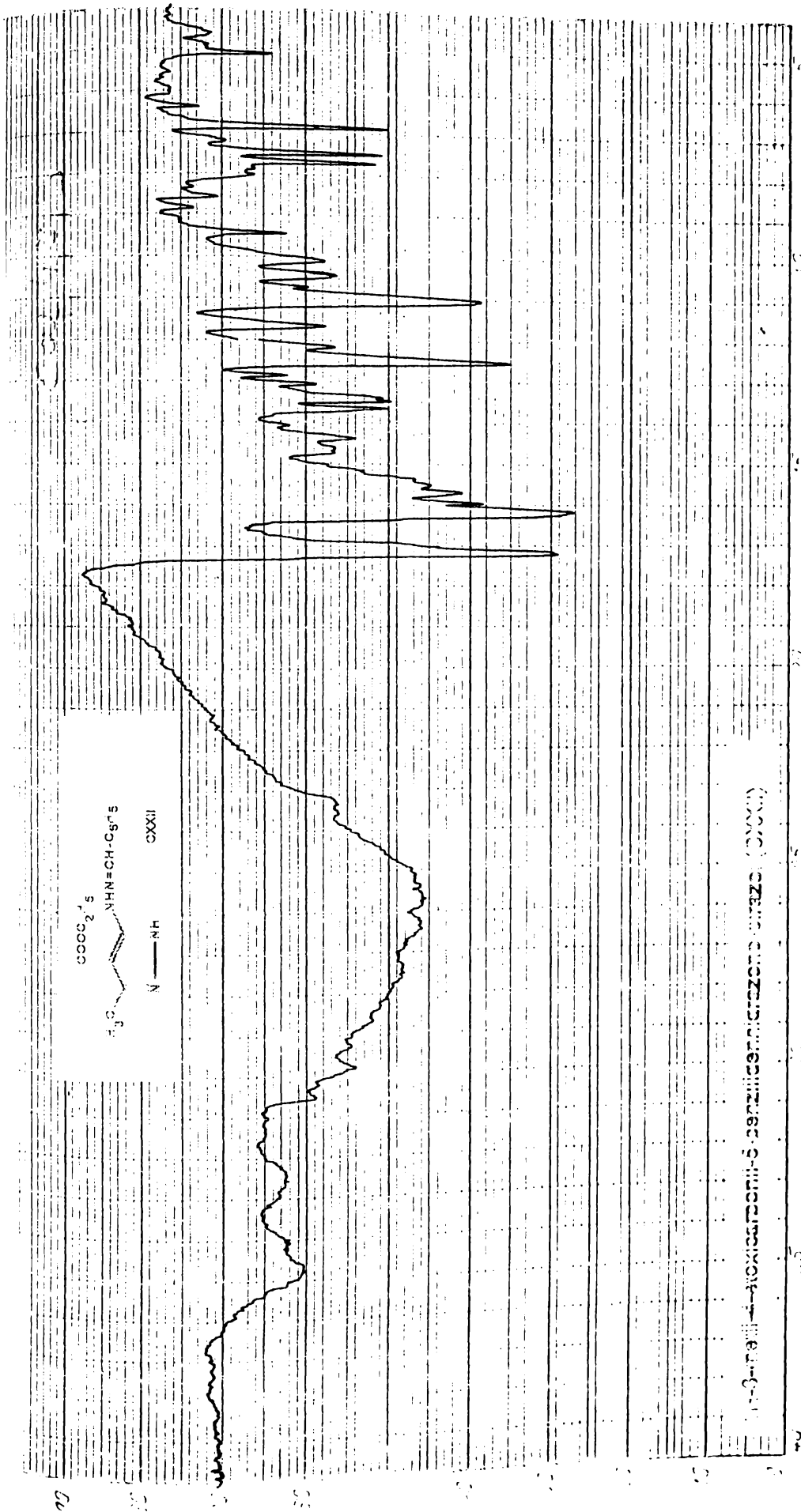
4.7.3. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-BENZILIDENHIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXIIa) [202, 228, 265]



a) [228, 265] Intr-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux. pâlnie de picurare, la o suspensie formată din 21,2 g (0,2 mol) tiocarbonohidrazidă (CXIII) fin majorată, în 300 ml alcool etilic absolut se picură, la reflux, în 10-15 minute. La o soluție formată din 20 ml (0,2 mol) benzaldehidă în 20 ml alcool etilic absolut. La suspensia lăptoasă formată, se picură, după 10-15 minute de reflux, o soluție de 28 ml

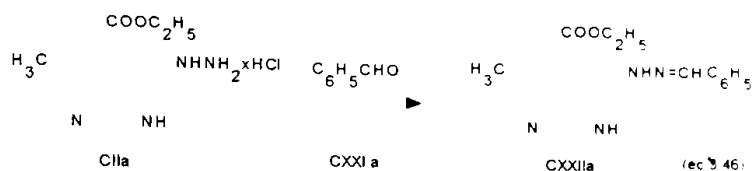


Probe: $^1\text{H NMR}$
 Nr.: $^1\text{H NMR}$
 Lösung: $\text{DMSO-}d_6$
 Konzentration: 10 mg/ml
 Schichtdicke: 0.1 mm
 Vergleichsprobe: Nicht vorhanden
 Meßrohr: 5 mm
 Spalt: 10 mm
 Referenzwert: Nicht vorhanden
 Temperatur: 300 K
 mit/ohne Aufw.: Nicht vorhanden
 $^1\text{H NMR}$



Probe im 456
 Nr. 21 20A
 Datum; Vorne 27 21.11.22
 Konzentration pa 1.1.2
 Schichtdicke
 Vergleichsprobe 1.2.2
 Maßstab $\frac{1}{2} \times$
 Spalt 3
 Registrierzeit 4,4
 Verstärkung!
 zeitkonstante 1
 verzögerer 0,3
 mit Jahre AVR
 $\times 100 \text{ cm}^{-1}$

(0,2 mol) α -cloroacetilacetat de etil (CXII) în 20 ml alcool etilic absolut, continuând încălzirea la reflux încă 2 ore. Se filtrează la cald precipitatul format și se concentrează la presiune redusă filtratul alcoolic; reziduiul solid rămas se suspendă la reflux în 100 ml acetonă și se filtrează la aproximativ 40°C. Se obțin 43 g produs CXXIIa, sub formă de precipitat amorf, alb-gălbui, cu p.t. 165-169°C; 167°C [228]. Randament 76%.



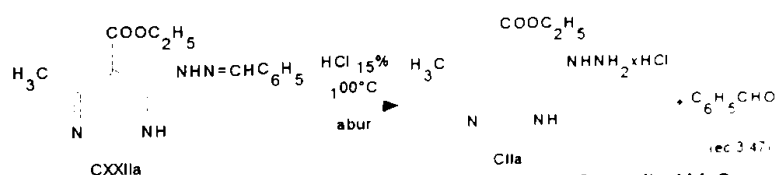
b) [202] Într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent de reflux, un amestec de 1,1 g (0,005 mol) 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CIIa) cu 0,5 g (0,005 mol) benzaldehidă și 20 ml alcool etilic absolut, se încălzește la reflux timp de 2 ore, după care se filtrează fierbinte cu cărbune activ. Filtratul fierbinte se diluează cu 20 ml apă și se răcește 24 ore la temperatura ambiantă. După filtrare și uscare se obțin 0,9 g (67%) pulbere amorfă albă-slab gălbui, cu p.t. 162-167°C; 164-168°C (EtOH abs.).

Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = alcool etilic; eluent = metanol:benzen = 7:3; identificare în vapori de iod) efectuată comparativ cu produsul CXXIIa obținut prin varianta a) și b) indică identitate. Punctul de topire mixt nu indică depresiune, iar spectrele IR sunt identice.

4.7.4. HIDROLIZA ÎN MEDIU ACID A 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-BENZILIDENHIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXIIa)

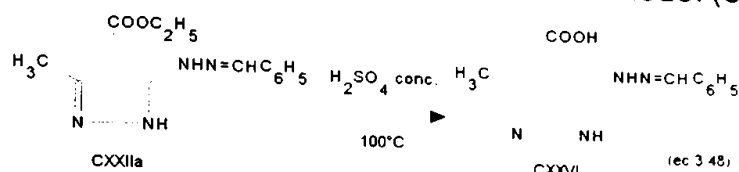
4.7.4.1. ACTIUNEA ACIDULUI CLORHIDRIC;

SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI



Într-un balon de 250 ml la un amestec de 5,4 g (0,02 mol) 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol în 40 ml HCl 15%, încălzit la 100°C, se barbotează abur până când, în distilat, nu se mai simte miros de benzaldehidă (aprox. barbotează abur până când, în distilat, nu se mai simte miros de benzaldehidă (aprox. 4 ore); lichidul din balon se filtrează la cald, cu cărbune activ, iar filtratul se concentrează la 30 ml. După răcire, filtrare și uscare se obțin 1,7g produs alb-slab gălbui cu p.t. 220-224°C; 224°C [208], 221°C [202]. Punctul de topire mixt efectuat împreună cu produsul CIIa, obținut la cap.4.7.1., nu prezintă depresiune. Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = alcool etilic; eluent = benzen : acetat de etil = 1:1; identificare cu vapori de iod) și spectrele IR indică de asemenea identitate cu produsul obținut la cap 4.7.1.

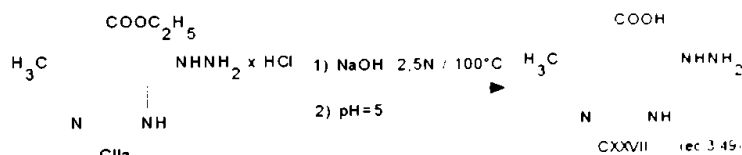
4.7.4.2. ACTIUNEA ACIDULUI SULFURIC CONC.; SINTEZA 1H-3-METIL-4-CARBOXI-5-BENZILIDEN-HIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXVI)



Intr-un balon de 50 ml se introduc 2,7 g (0,01 mol) 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benziliden-hidrazono-pirazol (CXXIIa) și 20 ml H₂SO₄ conc. Soluția galbenă formată se menține 30 minute la 100°C (baie de apă) după care se răcește la temperatura camerei și se toarnă peste 100 g gheață mărunțită. Gelul format se filtrează, iar precipitatul brut, umed, rezultat se dizolvă în 100 ml apă prin adăugare de Na₂CO₃ până la pH = 8. Soluția tulbure rezultată se filtrează cu cărbune activ, iar filtratul se aduce la pH = 4-5 cu HCl conc.

După filtrarea suspensiei fine formate și splălări cu apă, precipitatul alb se usucă. Se obțin 2 g precipitat gălbui cu p.t. 187-190°C. Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = alcool etilic; eluent = benzen : acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) indică produs pur.

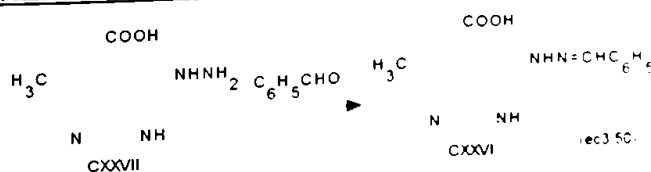
4.7.5. HIDROLIZA IN MEDIU ALCALIN A 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CII) CU FORMAREA 1H-3-METIL-4-CARBOXI-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CXXVII)



Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu agitator, refrigerent, baie de încălzire, la o soluție de 4 g NaOH în 30 ml apă se adaugă 9,2 g (0,05 mol) 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CII) sau cantitatea echivalentă de clorhidrat (CIIa) și se încălzește cu agitare la 100°C, până la formarea unei soluții (aprox. 30 minute); și se încălzește cu agitare la 100°C, până la formarea unei soluții (aprox. 30 minute); amestecul de reacție se decolorează cu cărbune activ, se filtrează fierbinte iar filtratul se aduce la pH = 4-5 cu HCl dil. După filtrare, splărare cu apă și usucare, se obțin 4,2 g pulbere slab-cafenie cu p.t. 139-142°C.

Produsul CXXVII este solubil în mediu apos acid sau alcalin și puțin solubil în alcool etilic.

4.7.6. CONDENSAREA 1H-3-METIL-4-CARBOXI-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CXXVII) CU BENZALDEHIDA, CU FORMAREA 1H-3-METIL-4-CARBOXI-5-BENZILIDEN-HIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXVI)

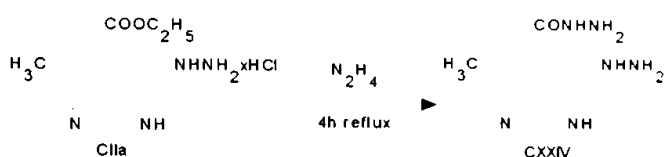


Intr-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent, un amestec format din 10⁻³ mol 1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazol (CXXVII), 5 ml alcool etilic, 10⁻³ mol benzaldehidă și 1 picătură HCl conc., se încălzește la reflux, până la formarea unei soluții limpezi (și dispariția mirosului de benzaldehidă: aprox. 10 minute). Amestecul de

reacție se diluează cu 10 ml apă, se răcește și se filtrează. După uscare se obțin 0.5g produs (CXXVI) sub formă de pulbere amorfă albă-slab gălbui cu p.t. 189-191°C. Punctul de topire mixt al produsului CXXVI obținut pe această cale, cu cel al produsului CXXVI obținut la pct. 4.7.4.2., este de 186-190°C; cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; eluent = benzen : acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) precum și spectrul IR (pastilă KBr) a produsului CXXVI obținut prin cele două metode arată identitatea .

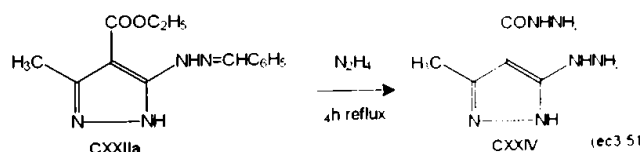
4.7.7. SINTEZA 1H-3-METIL-4-HIDRAZINOCARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CXXIV)

4.7.7.1. HIDRAZINOLIZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-HIDRAZINO-PIRAZOLULUI (CII)



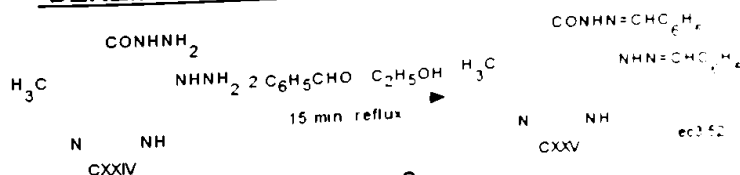
Un amestec de 2,2 g (0,01 mol) clorhidrat de 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CIIa) și 10 ml hidrat de hidrazină se încălzește la reflux timp de 4 ore. Soluția formată se răcește la temperatura camerei; după filtrare, spălare cu apă și uscare se obțin 1,05 g (randament 62%) cristale albe cu p.t. 206-209°C (H₂O) de produs CXXIV.

4.7.7.2. HIDRAZINOLIZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-BENZILIDEN HIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXIIa)

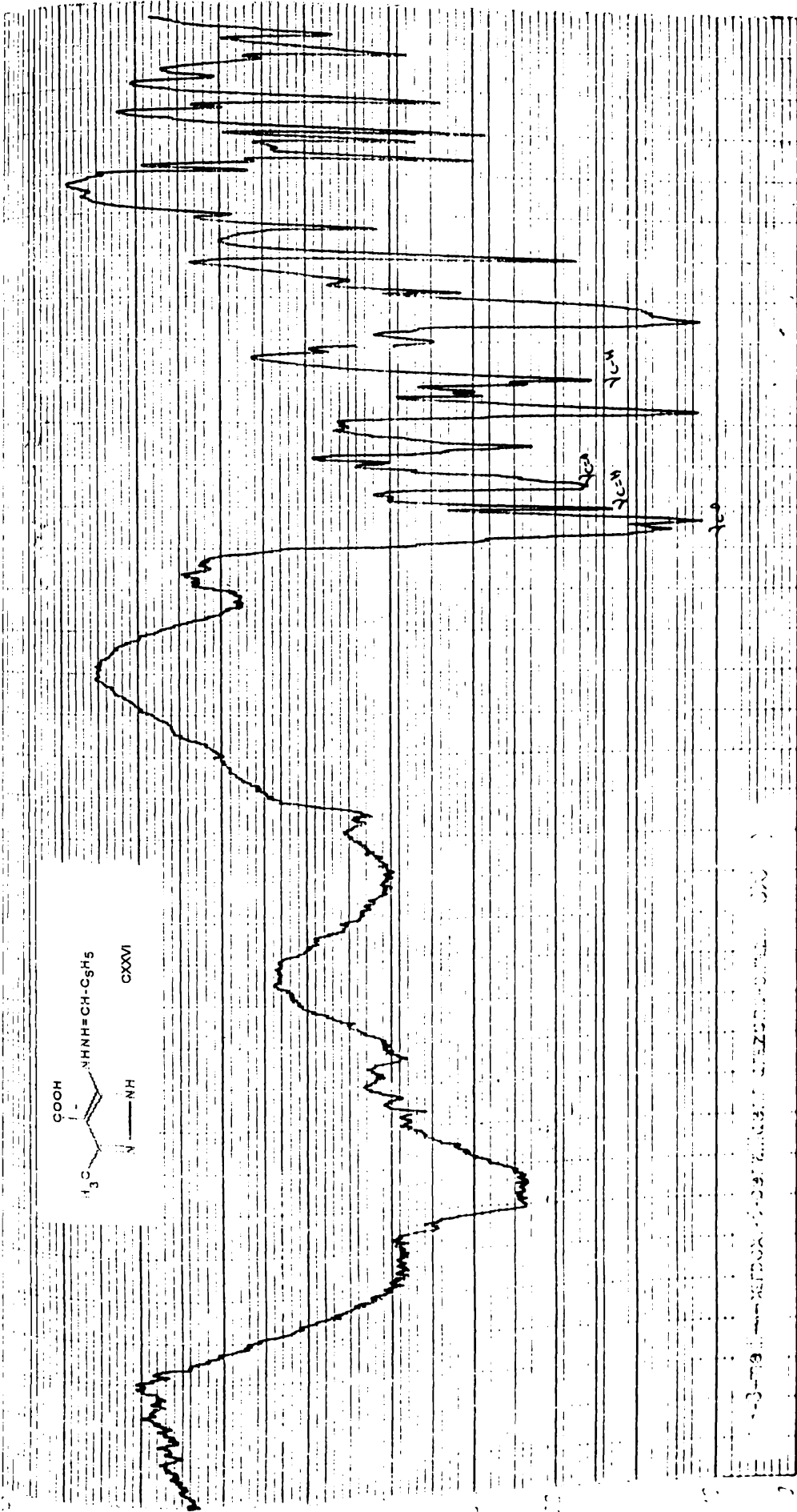
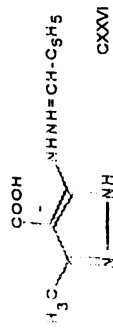


Un amestec de 2,7 g (0,01 mol) 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benziliden hidrazono-pirazol (CXXIIa) și 10 ml hidrat de hidrazină se încălzește la reflux timp de 4 ore. După răcirea soluției galbene formate, se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 80°C. Se obțin 1g (randament 59%) cristale alb-gălbui cu p.t. 206-209°C (H₂O) de produs CXXIV. Punctul de topire al amestecului de produs CXXIV obținut la pct. 4.7.7.1 și 4.7.7.2 este de 206-209°C.

4.7.8. SINTEZA 1H-3-METIL-4-BENZILIDENHIDRAZONO-CARBONIL-5-BENZILIDEN-HIDRAZONO-PIRAZOLULUI (CXXV)



O suspensie formată din 0,2 g ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol) 1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-hidrazino-pirazol (CXXIV), 5 ml alcool etilic absolut, 1 picătură HCl conc. și 0.25 ml ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) benzaldehidă, se încălzește la reflux. După aprox. 5 minute mirosul de



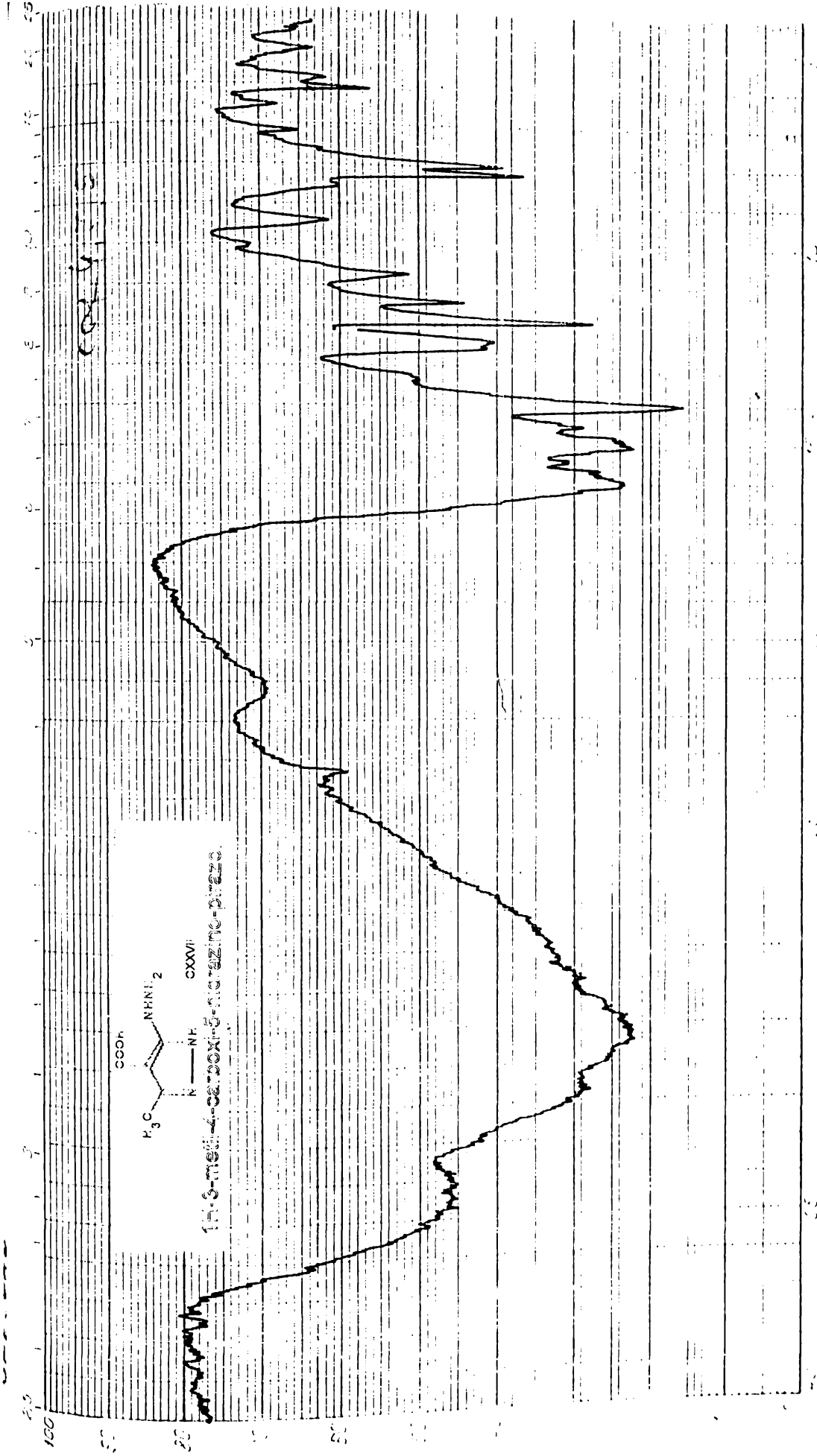
Probe 10 V¹ T₂
 Nr. _____
 Datum; Name _____

Konzentration
 Schichtdicke
 Vergleichsprobe

Maßstab
 Skala
 Registrierzeit

Verstärkung
 Zeitkonstante
 Verzögerer

× 100 cm⁻¹
 mit 100 cm AVF



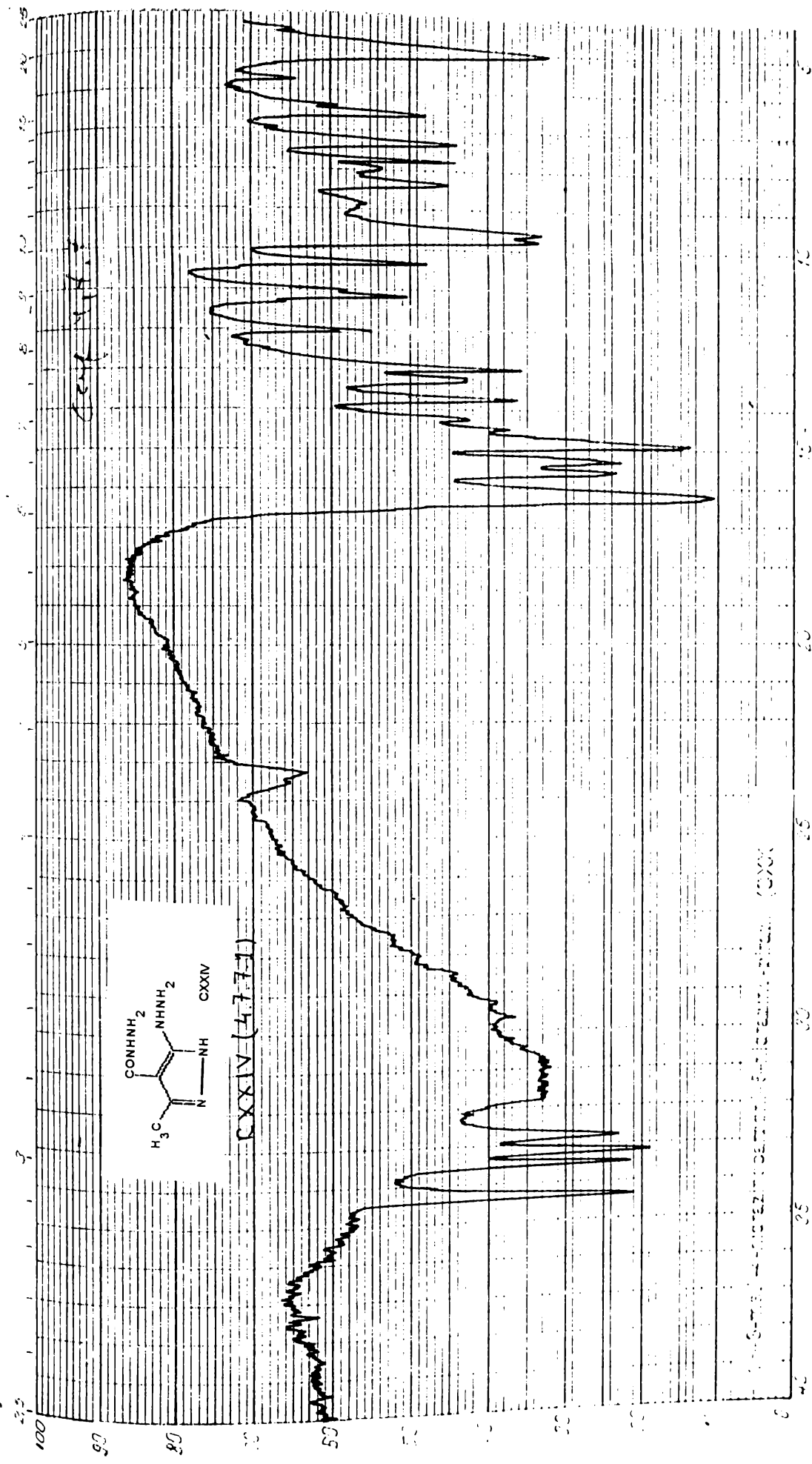
COOH

Protonen im Ring
Aromatische Protonen
NH

Multiplet
Singlet
Multiplet

Integration
Benzolring
NH₂

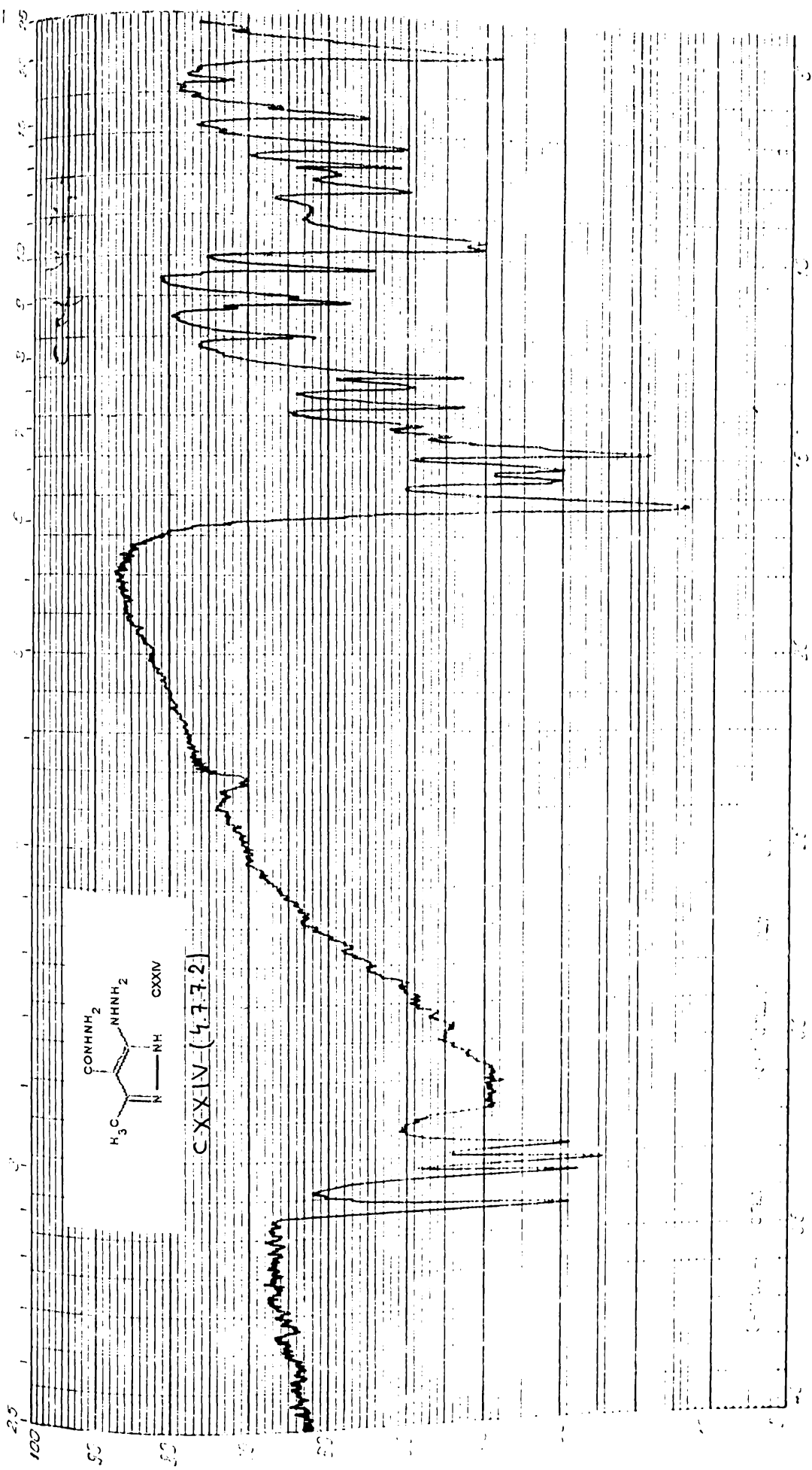
Mittlere A1
Benzolring
NH₂



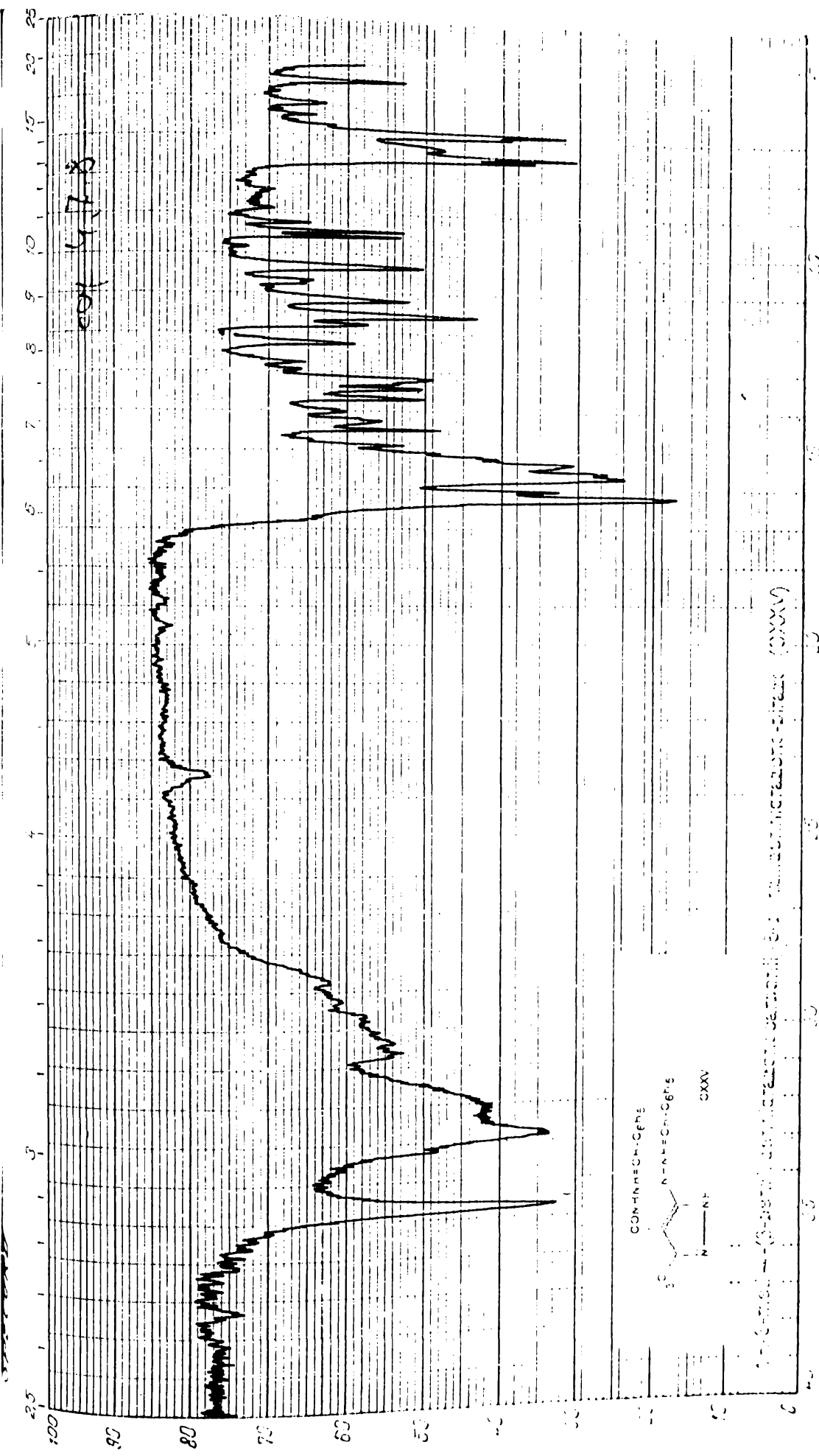
Zeit 11:15

Platte: 11000
 Nr.: mit John A.
 Datum: Name: Kerzenberg
 Konzentration: Schichtdicke: Kerzenberg
 No. Subst.: Spalt: Kerzenberg
 Registrierzeit: Kerzenberg

13C NMR



165 CONNH₂
 155 NH
 145 C-4
 135 C-5
 125 C-3
 115 C-2
 105 C-1
 75 CH₃

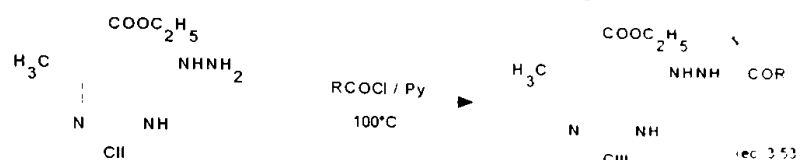


Name: 1,3-dimethyl-5-phenylisoxazole-4-carboxamide
 M.P.: 100-105
 Ref.: Journal of Organic Chemistry

benzaldehydă dispăre și amestecul de reacție devine o soluție limpede. După diluare cu 5 ml apă, răcire și filtrare se obține un compus cristalin cu p.t. 190-193°C.

4.8. SINTEZA FORMATORILOR DE CULOARE DIN CLASA 1H-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR-3-ALCHIL-SUBSTITUITI (C) SI A COLORANTELOR AZOMETINICI DERIVATI (CIX)

4.8.1. SINTEZA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-ACIL-HIDRAZINO-PIRAZOLILOR (CIII) [268]



Într-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, pâlnie de picurare, baie de încălzire, la o suspensie (soluție) formată din 0,05 mol 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol (CII) sau clorhidratul său CIIa, în 50-100 ml solvent (ales dintre acetat de etil, cloroform, acetonitril, N,N-dimetilformamidă) în prezența a 0,05-0,1 mol N,N-dimetilanilină, trietilamină sau piridină, se picură, la temperatura ambiantă o soluție de 0,05 mol clorură acidă VII d,f,h,c,b în 50 ml solvent (identic cu cel utilizat anterior). Suspensia formată se încălzește la reflux timp de 45 minute, după care se prelucrează diferit.

A. În cazul formării unei suspensii, aceasta se filtrează, iar produsul solid separat se recrystalizează dintr-un solvent potrivit.

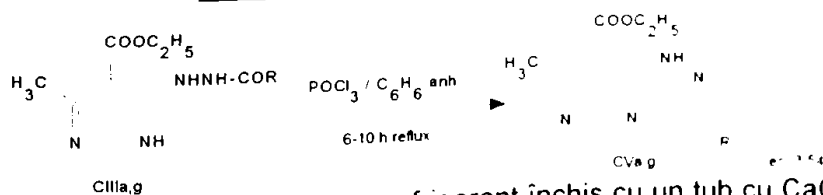
B. În cazul formării unei soluții, aceasta se spală succesiv, la temperatura camerei, cu 25 ml apă, 2x 25 ml HCl 15%, 25 ml apă și se anhidriază cu Na₂SO₄ anh. După distilarea solventului la presiune redusă, rezidul rămas se recrystalizează dintr-un solvent potrivit.

C. În cazul utilizării acetonitrilului sau N,N-dimetilformamidei ca mediu de reacție, amestecul de reacție se precipită în apă, iar produsul brut, după filtrare și uscare se recrystalizează dintr-un solvent potrivit.

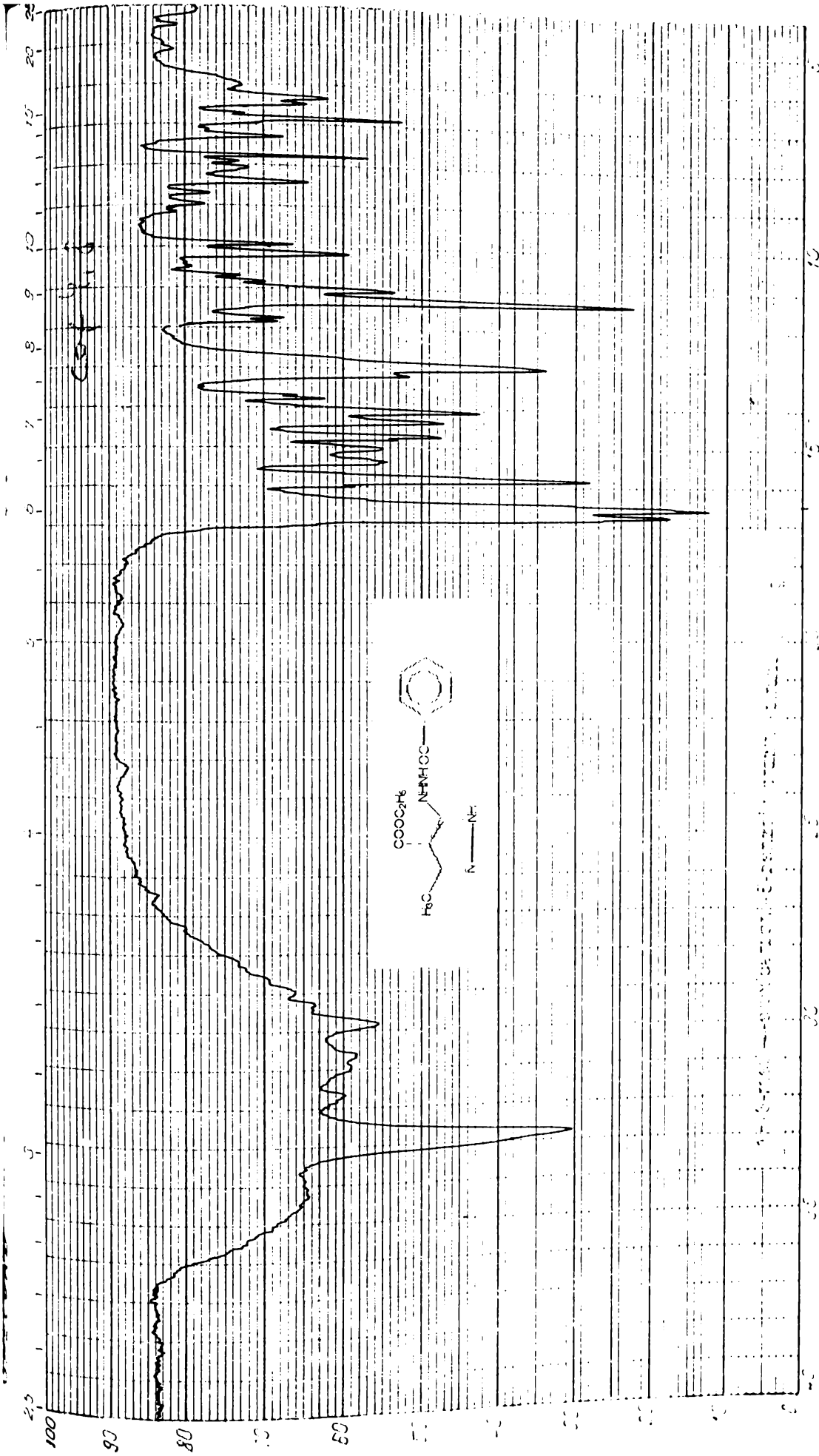
Caracterizarea acil-hidrazinelor CIII s-a realizat prin punct de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen:acetat de etil = 1:1; identificare cu vapori de iod) și spectroscopie IR.

Rezultatele obținute au fost prezentate în tabelul 11 (cap.3.7.3.1.).

4.8.2. SINTEZA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-ETOXICARBONIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CV) [268]



Într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent închis cu un tub cu CaCl₂ anh un amestec de 0,05 mol 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-aciil-hidrazino-pirazol (CIII), 25 ml POCl₃ și 100 ml benzen sau toluen anhidru, se încălzește la reflux timp de 10 ore, respectiv 5 ore. După distilarea POCl₃ și a solventului la presiune redusă, rezidul solid rămas se dizolvă în 20-25 ml acid acetic. Soluția obținută se picură, cu agitare în 300 ml apă rece astfel încât produsul să nu se aglomereze; după neutralizarea



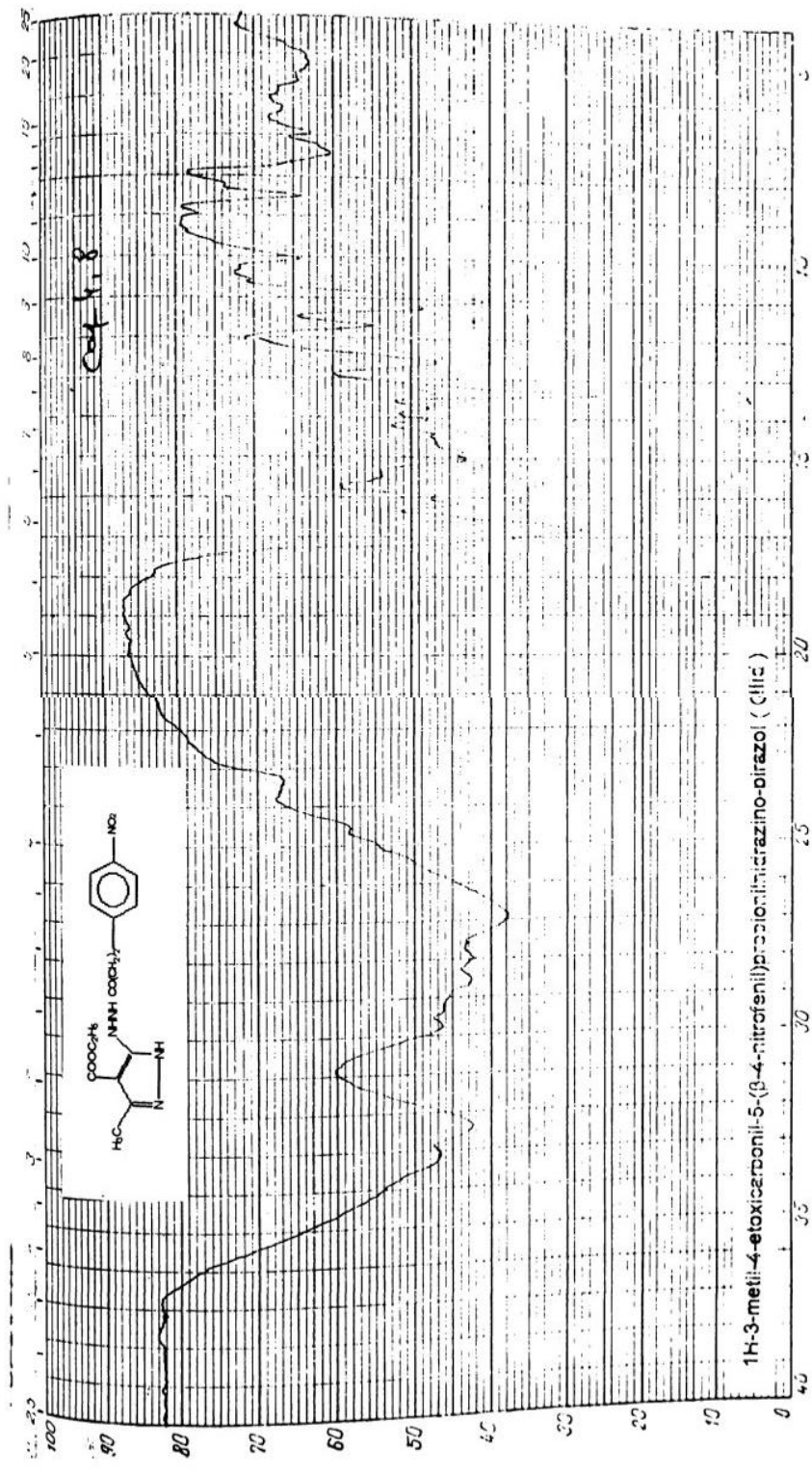
Name: ...
 No.: ...
 Datum: ...

Konzentration: ...
 Schichtdicke: ...
 Messgeschwindigkeit: ...

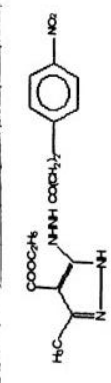
Meßwert: ...
 Spot: ...
 Registrierzeit: ...

Verstärkung: ...
 Zeitkonstante: ...
 Verzögerung: ...

K1000
 mit Jahre AV



cut 1:1.8

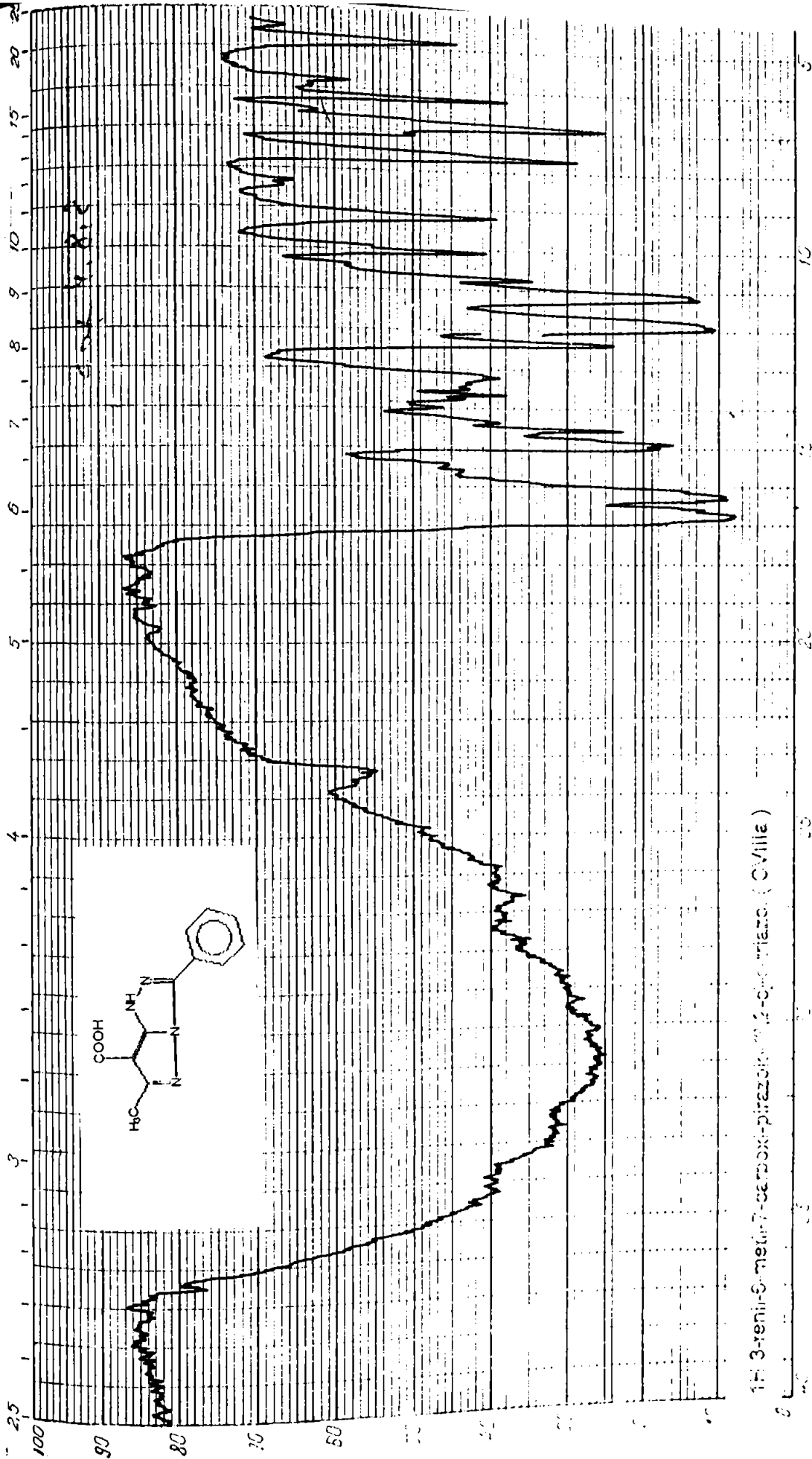


1H-3-methyl-4-ethoxycarbonyl-5-(p-4-nitrophenyl)pyrazolimidazino-diazolo (Cllic)

Probe M425 (C456T) Konzentration: 0.5 mg/ml in MeOH
 Nr. Schichtdicke: 0.1 mm
 Datum, Name: 22.03.19, Referenzprobe M425

100000
 mit 100000 Hz
 1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20

100% Toluol

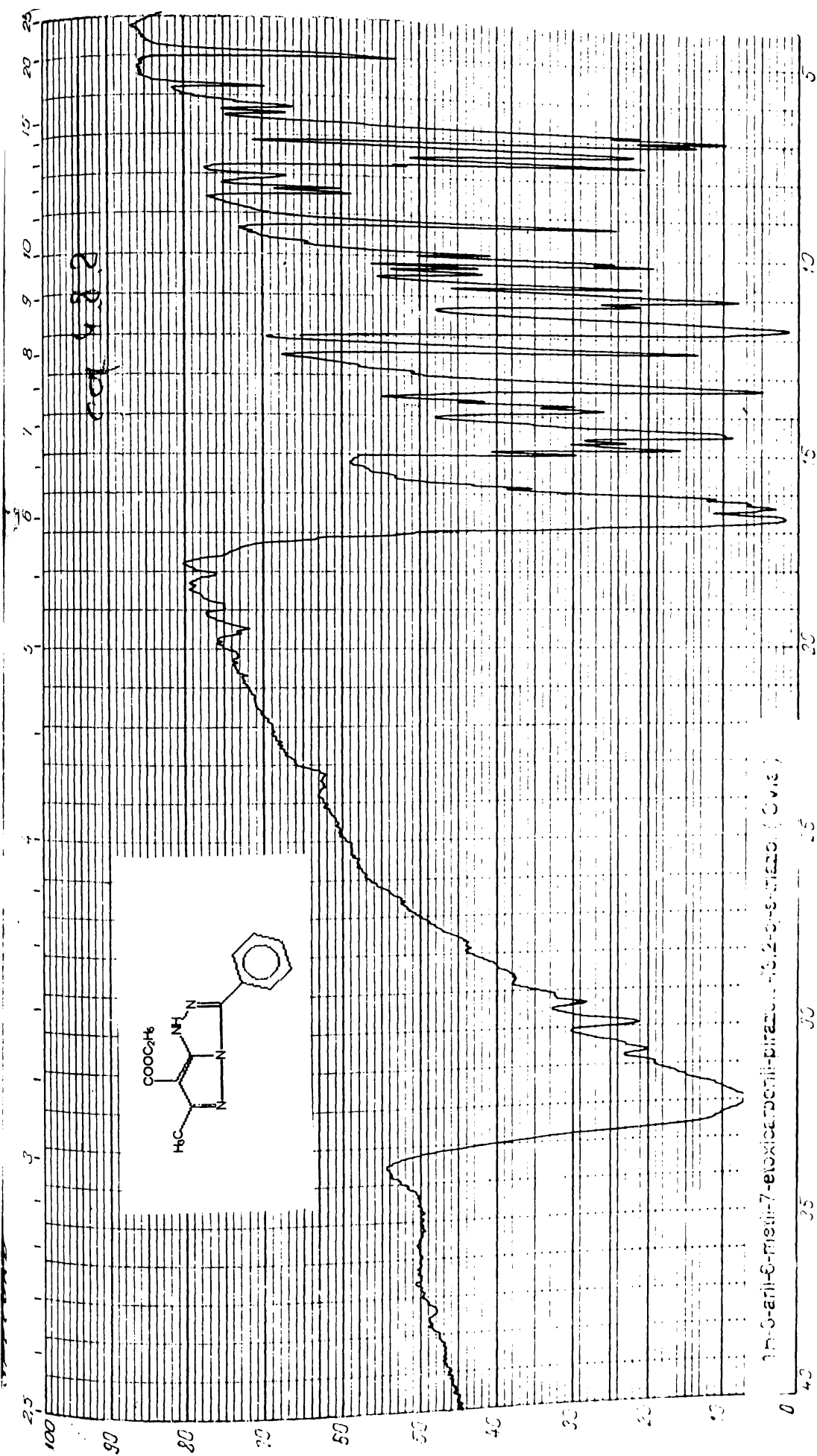


Probe M 103
 Nr. 103
 Datum: 10.11.2010

100% Toluol
 Konzentration
 Schichtdicke
 Messgeschwindigkeit

Verbleib
 Spalt
 Regül.zeit

100%
 mit/ohne
 Temperatur
 Zeitkonstante
 Verzögerung

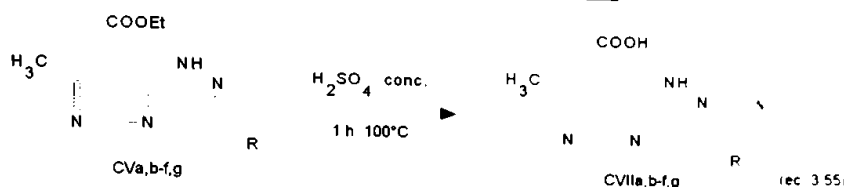


2.8.8.100

Probe **S 3 A** Konzentration 100% (C₁₃H₁₂N₂O₂)
 Nr. Schichtdicke
 Datum; Name 20.04.1971 Vergleichssubstanz
 Verstärkung 1 Maßstab 1/2 x
 Zeitkonstante 1 Spalt 3
 Verzögerung 0,3 Registrierzeit 1/4 h
 x 1000

suspensiei formate cu soluție Na_2CO_3 5% și filtrare, produsele CV se usucă și se folosesc ca atare la etapa următoare. Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) indică 1 spot și urme de impurități.

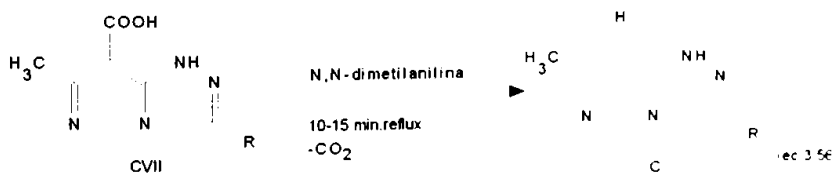
4.8.3. SINTEZA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-CARBOXI-PIRAZOLO-[3,2-c]-s- -TRIAZOLILOR (CVII) [268]



Intr-un balon de 250 ml, un amestec de 0,05 mol 1H-3-alkil-6-metil-7-etoxi - carbonil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol (CV) și 50 ml H_2SO_4 conc., se încălzește (baie de ulei), timp de 1 oră la 100°C . Soluția formată, după răcire la temperatura camerei, se picură, cu agitare în 400 g apă-gheață; suspensia formată se filtrează și se spală cu apă. Producții CVII obținuți sunt caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil = 1:1; identificare în vapori de iod) și spectroscopie IR; tabelul 12 (cap. 3.7.3.3.).

4.8.4. SINTEZA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (C) [268]

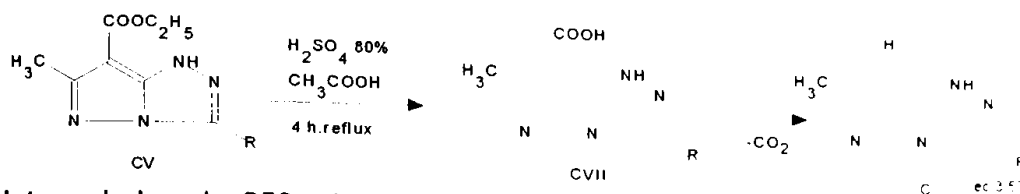
4.8.4.1. DECARBOXILAREA 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-CARBOXI-PIRAZOLO- -[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CVII)



Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent, un amestec de 0,01 mol 1H-3-alkil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol (CVII) și 15 ml N,N-dimetilanilină se încălzește la reflux timp de 15 minute. Soluția formată se răcește și se diluează cu 100 ml acetat de etil; N,N-dimetilanilina se îndepărtează prin spălare cu 3×25 ml HCl 15% și 25 ml apă. După anhidrizarea soluției de acetat de etil cu Na_2SO_4 anh. și distilarea la sec a acetatului de etil, produsul brut C rămâne în stare solidă.

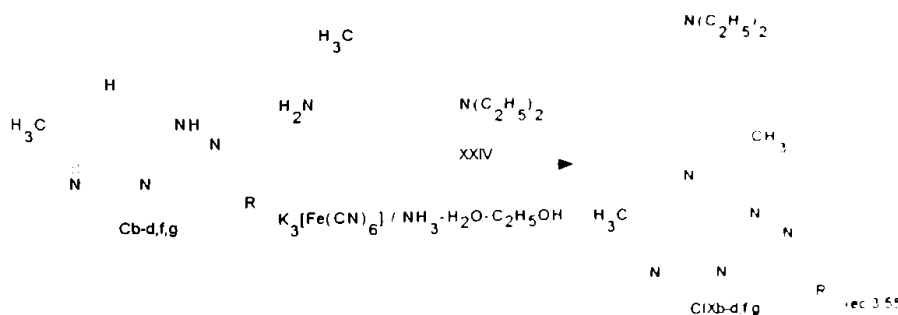
Producții C obținuți au fost caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil = 1:1; identificare prin oxidare în vapori de iod și stropire succesivă cu soluție 5% Na_2CO_3 și soluție 5% p-fenilendiamină XXIV în alcool etilic) și spectroscopie IR. Rezultatele obținute au fost centralizate în tabelul 13 (cap. 3.7.3.5.).

4.8.4.2. HIDROLIZA CU DECARBOXILARE A 1H-3-ALCHIL-6-METIL-7-ETOXICARBONIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CV)



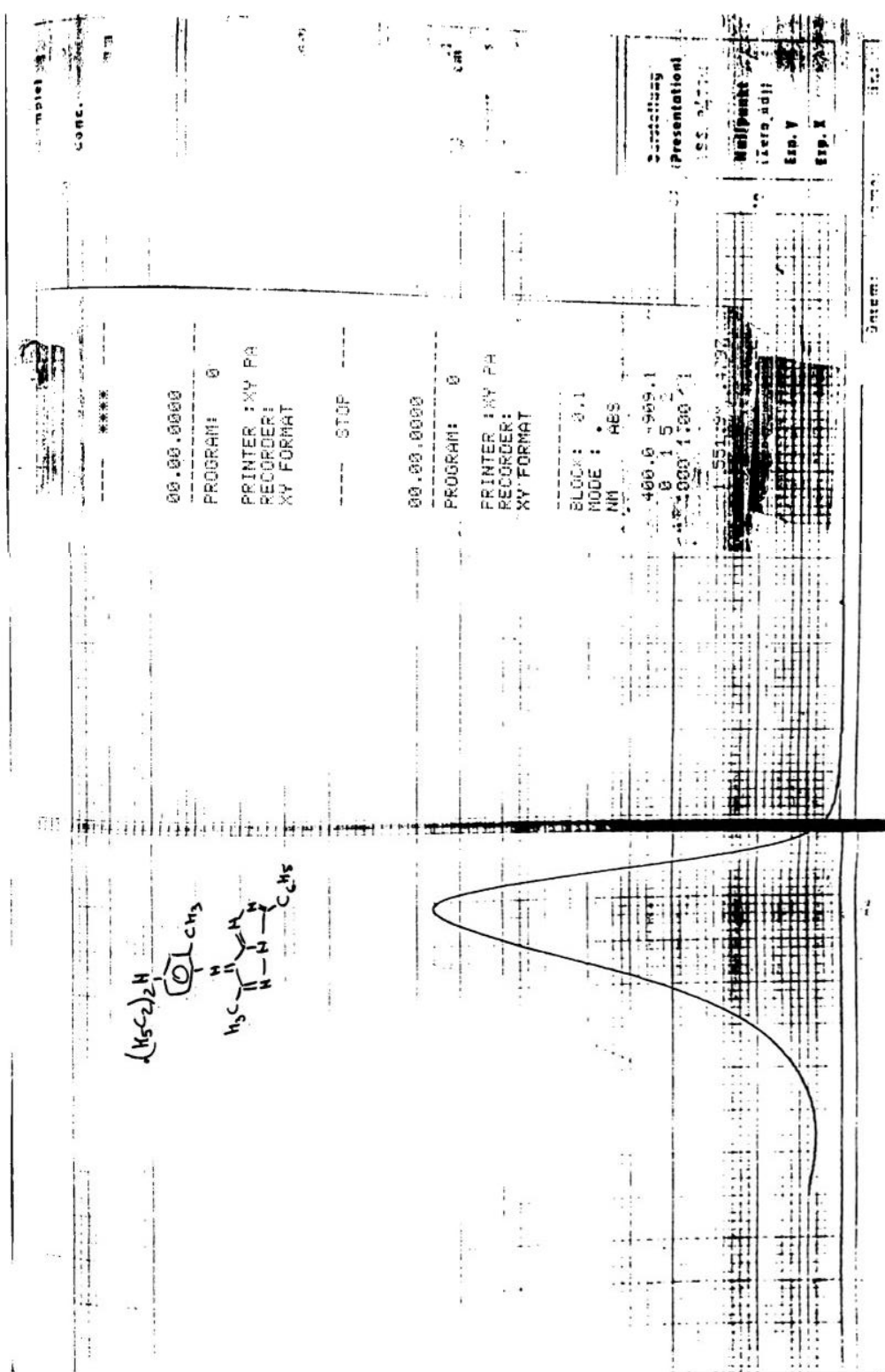
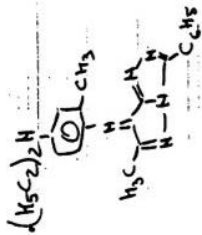
Intr-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux, baie de încălzire, un amestec format din 0,05 mol 1H-3-alkil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[-3,2-c]-s-triazol (CV), 100 ml acid acetic, 5 ml apă și 10 ml H₂SO₄ conc., se încălzește la reflux timp de 4-6 ore. Soluția formată este picurată, după răcire la temperatura camerei, în 500 ml apă de 10°C; suspensia formată este filtrată, iar produsul brut separat, este recristalizat, după uscare, dintr-un solvent potrivit. Caracteristicile produșilor C obținuți au fost prezentate în tabelul 13 (cap. 3.7.3.5.).

4.8.5. SINTEZA COLORANȚILOR AZOMETINICI (CIX) DERIVATI DIN 1H-3-ALCHIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLI (C) SI 4,4-DIETIL-2-METIL-p-FENILENDIAMINA (XXIV)



Intr-un balon de 250 ml prevăzut cu agitator, la o soluție formată din $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol formator de culoare C, 0,6 g clorhidrat de 4,4-dietil-2-metil-p-fenilendiamină (XXIV) în 35 ml alcool etilic, 5 ml apă și 50 ml acetonă se picură în 5 minute, la temperatura în camera, o soluție de 3,6 g K₃[Fe(CN)₆] și 5 ml sol. 25% NH₃ în 25 ml apă. După 30 minute de perfectare soluția colorată rezultată se toarnă în 200 ml apă rece și după câteva ore se filtrează precipitatul format. Coloranții CIX se purifică prin refluxare în alcool etilic 95%, răcire și filtrare.

Cromatografia în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent =acetat de etil: eluent =benzen: acetat de etil= 1:1) indică produși puri. Spectrele electronice în domeniul vizibil au fost efectuate în soluție de acetat de etil (2 mg / 25 ml acetat de etil și diluare ulterioară de 25-50 ori).



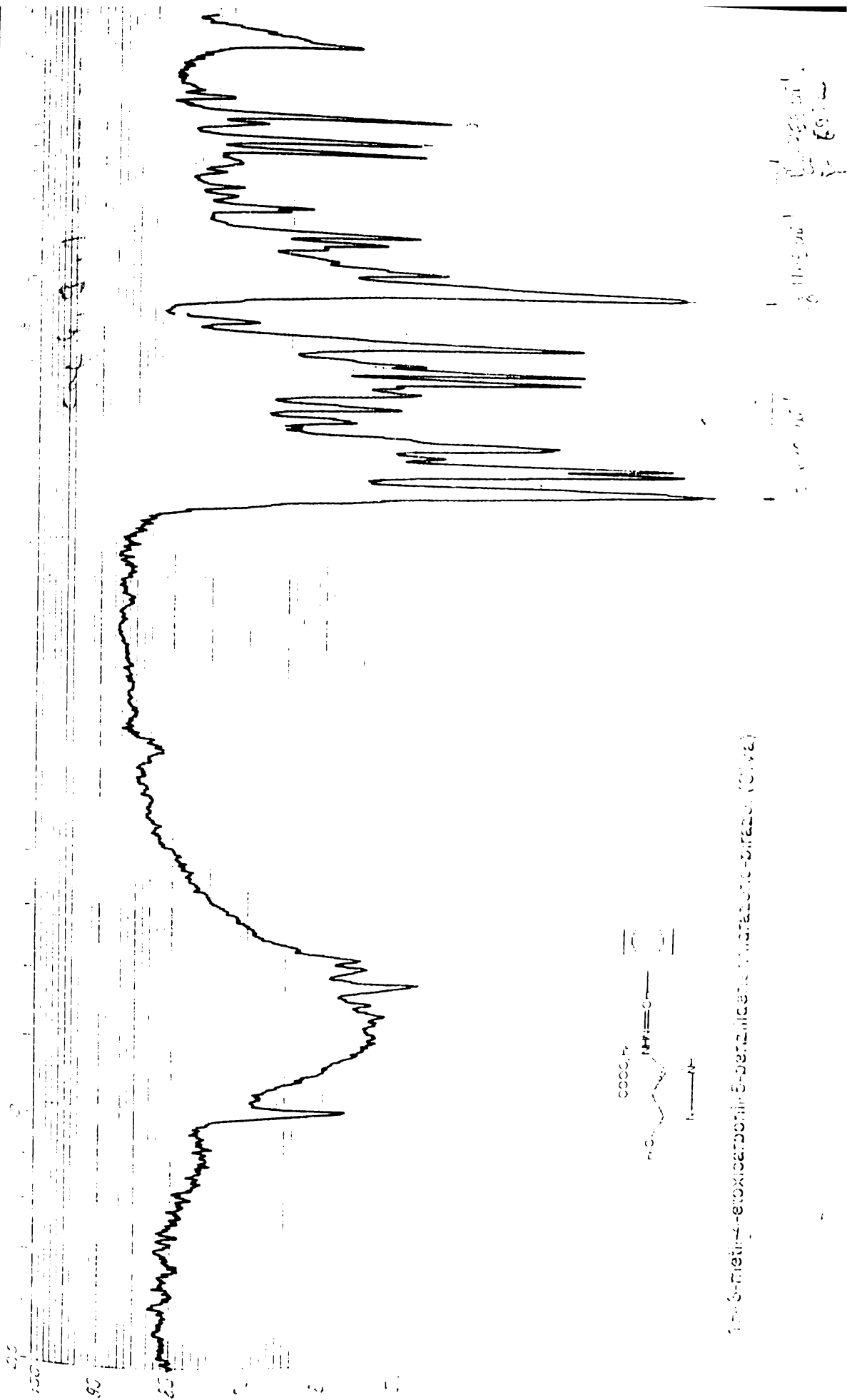
00.00.0000
 PROGRAM: 0
 PRINTER: XY PA
 RECORDER:
 XY FORMAT
 --- STOP ---

00.00.0000
 PROGRAM: 0
 PRINTER: XY PA
 RECORDER:
 XY FORMAT

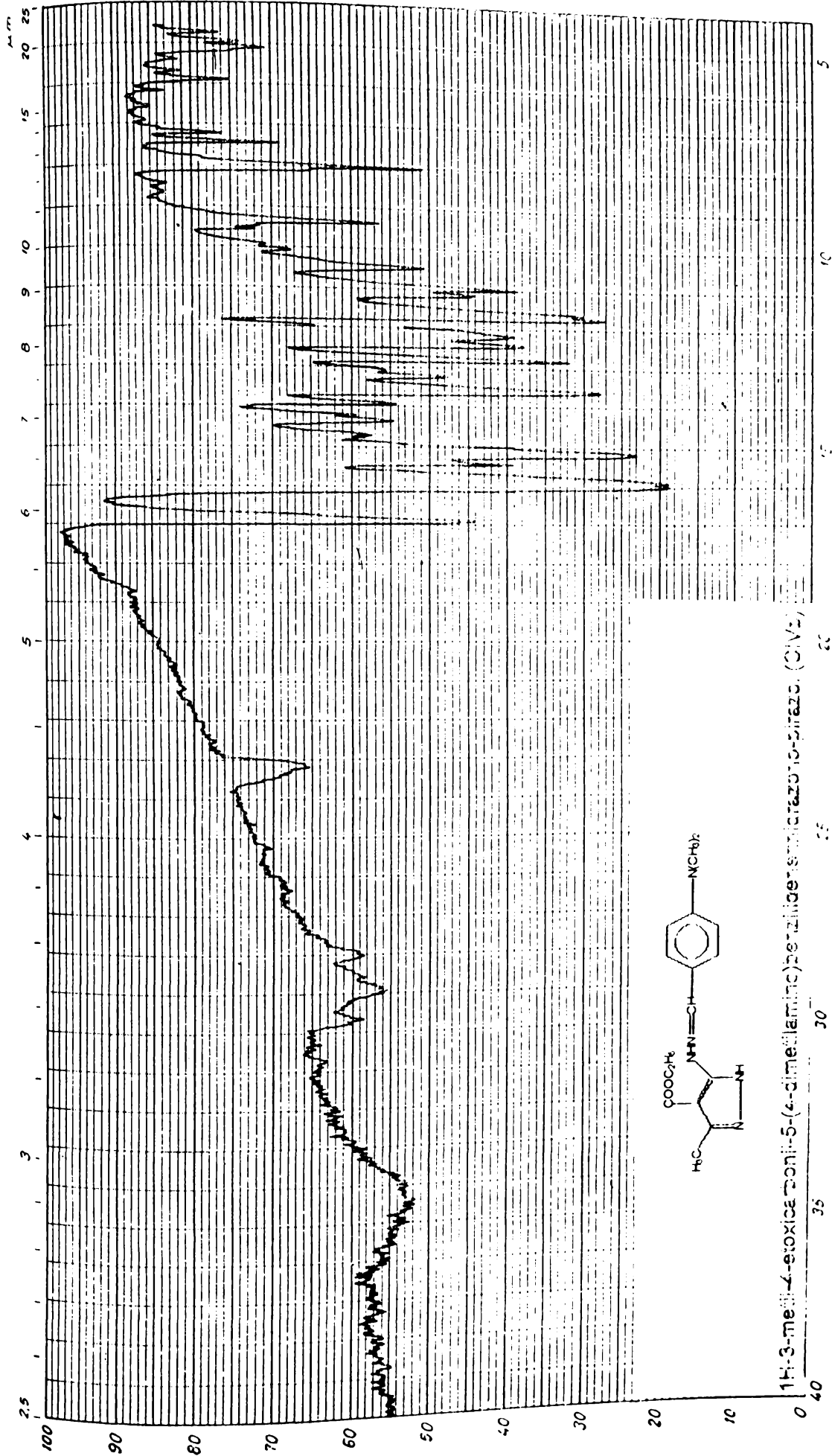
BLOCK: 0.1
 MODE :
 NH RES
 400.0 - 909.1
 0 1 5 2
 000 1700

Sample No.
 Conc.
 Date
 Experiment
 (Presentation)
 SS. of 100
 Multipoint
 (xref, adj)
 Exp. V
 Exp. X

System:



SPECORD



Probe No. 1.1.1.1

Concentration
0.1 g/ml

Mobile
Phase

Velocity
20 cm/min

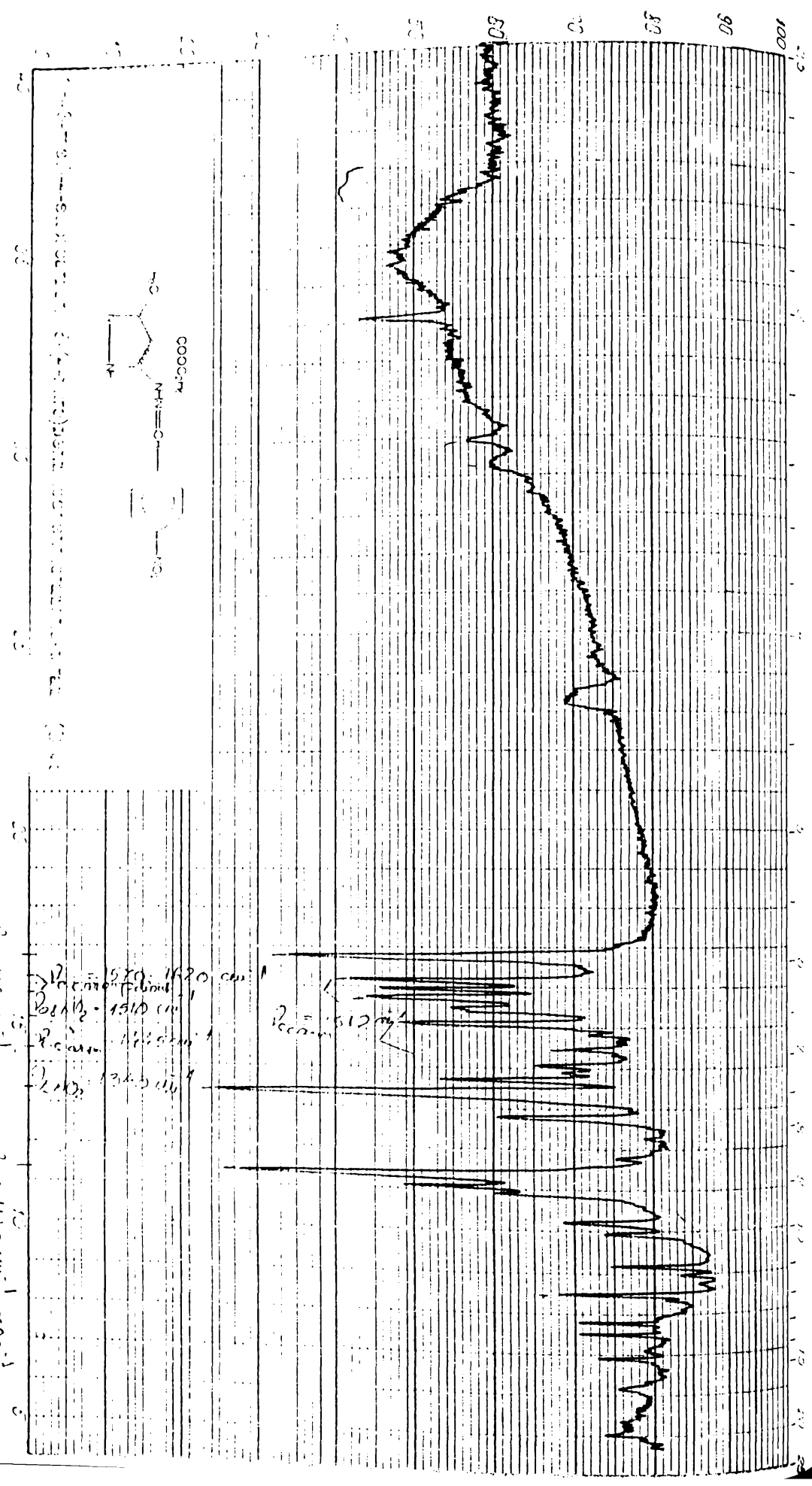
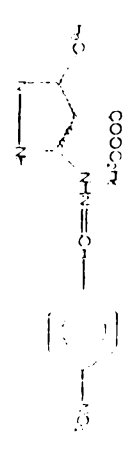
Temperature
25°C

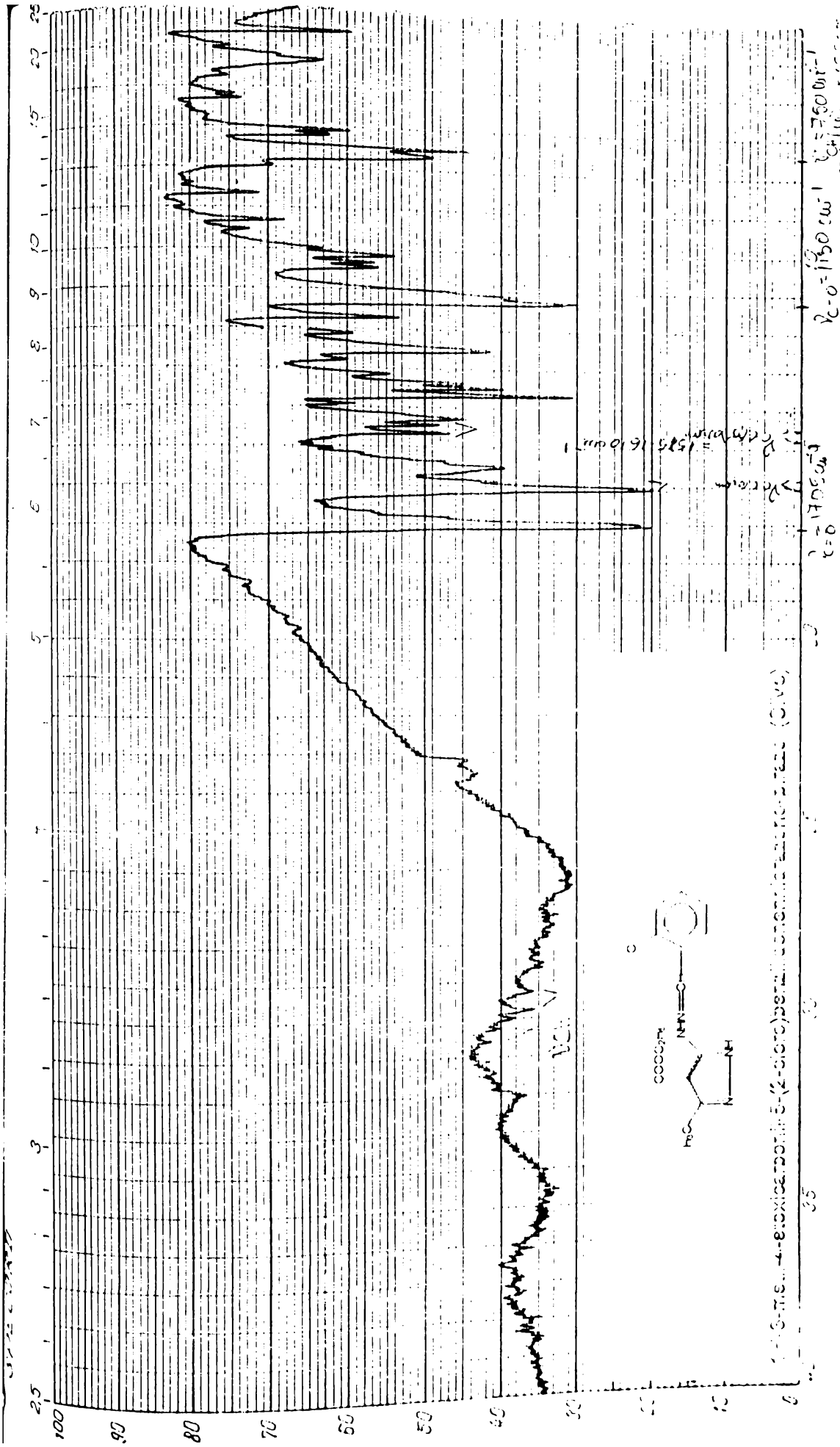
Nr. 1981
 Datum: 1981

Substanzname: ...
 Registrierung: ...

Molar Masse: ...
 Spezif. ...

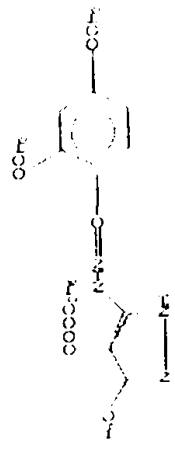
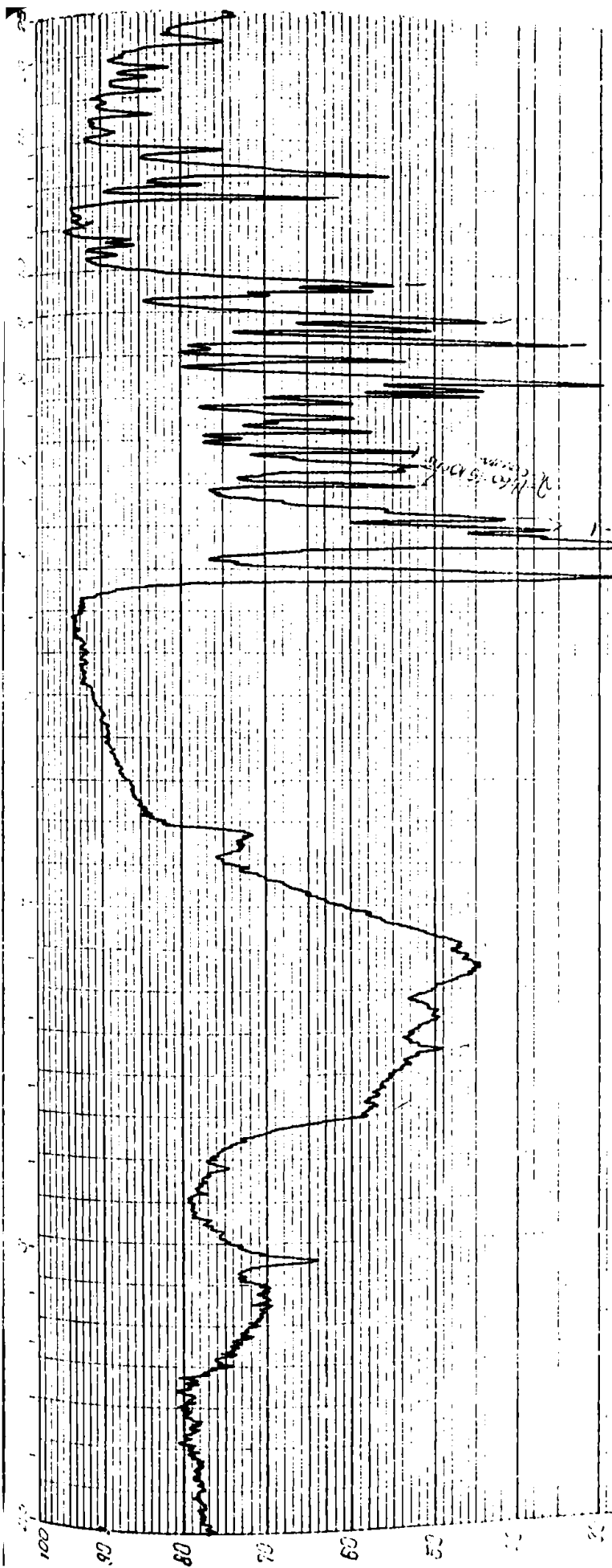
Molar Masse: ...
 Registrierung: ...





Date: 24/11/2024
 Name: [unclear]
 Roll No: [unclear]

1705 cm⁻¹
 1610 cm⁻¹
 3400 cm⁻¹



5-(2,4-dimethoxyphenyl)-N,N-dimethylacetamide (DMG)

$\delta_{\text{COC}} = 175.0 \text{ ppm}$
 $\delta_{\text{OCH}_3} = 110.0 \text{ ppm}$

$\delta_{\text{CH}} = 5.5000$
 $\delta_{\text{CH}} = 3.8000$

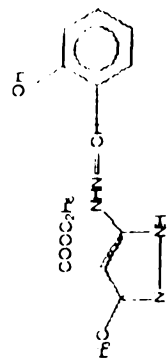
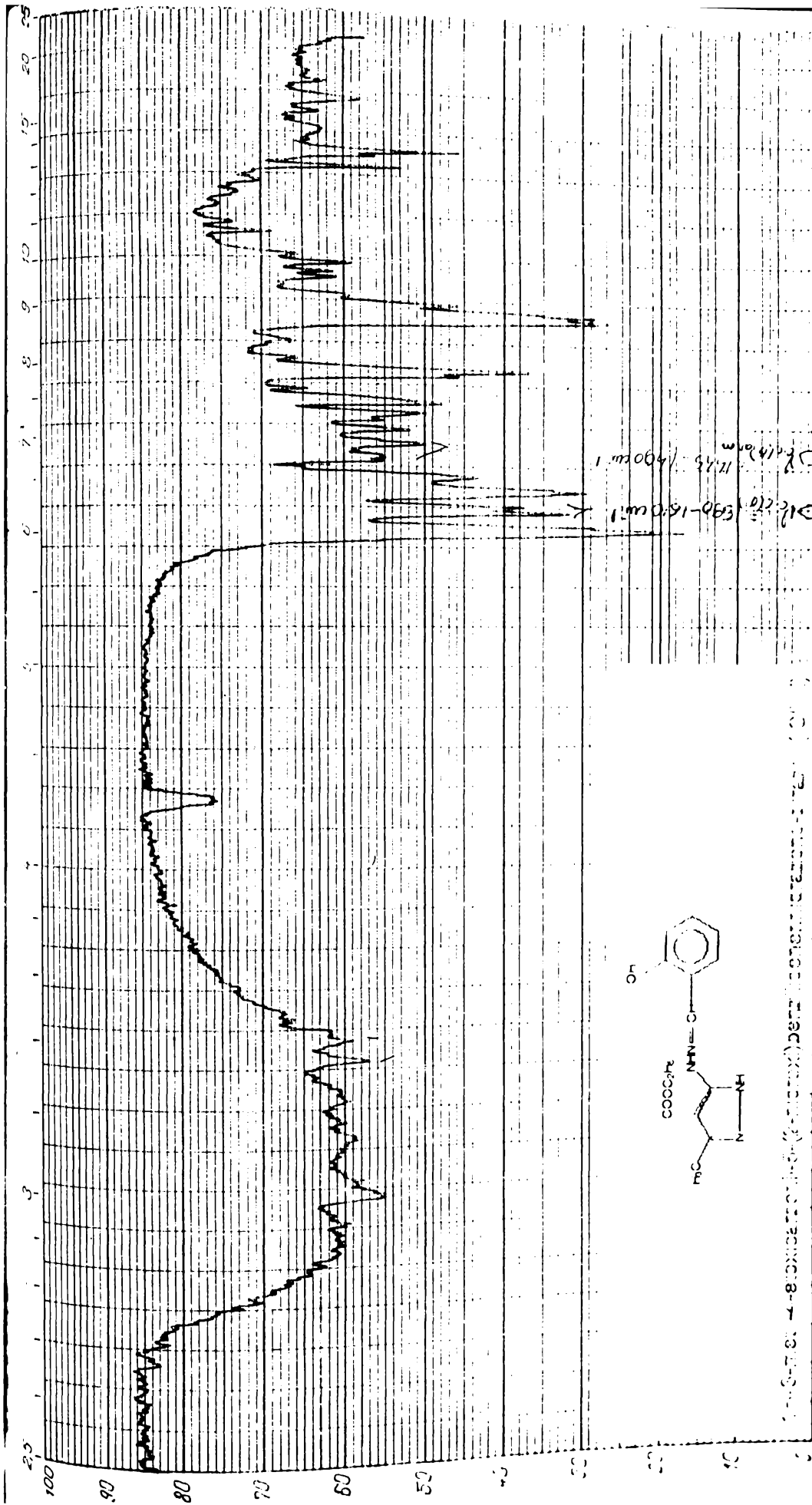
$\delta = 116.0 \text{ ppm}$

CDCl₃
 solvent
 reference peak

100%

100%

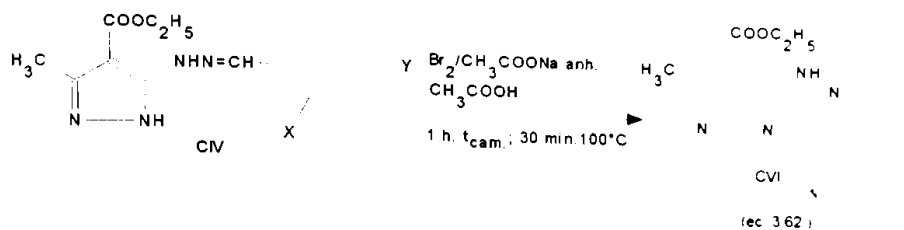
100%



4-(3-acetyl-5-hydroxyphenyl)pyrazole
 10.5 ppm (OH)
 7.5-8.5 ppm (aromatic)
 2.5 ppm (CH₃)
 6.5-7.5 ppm (pyrazole)

4.9.2. SINTEZA 1H-3-ARIL-6-METIL-7-ETOXICARBONIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s- -TRIAZOLILOR (CVI)

4.9.2.1. (A) CICLIZAREA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-ARILIDEN - -HIDRAZONO-PIRAZOLILOR (CIV) PRIN ACTIUNEA BROMULUI IN MEDIU DE ACID ACETIC-ACETAT DE SODIU ANHIDRU [272]

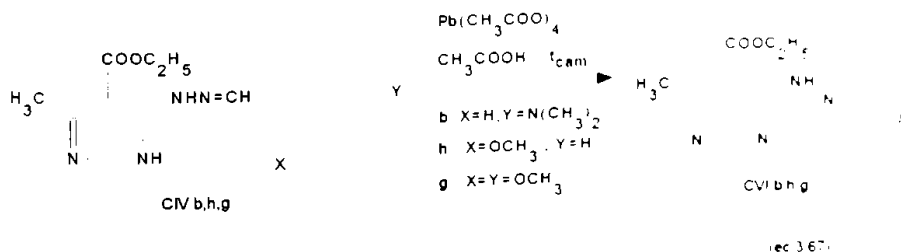


Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, baie de încălzire, la o soluție formată din 10^{-2} mol 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazol (CIV) și 1,64 g acetat de sodiu anhidru în 50 ml acid acetic glacial, se picură cu agitare, la temperatura camerei, în 10-15 minute o soluție de 0.51 ml brom în 10 ml acid acetic glacial. După 1 oră de perfectare la temperatura camerei și încălzire timp de 30 minute la 90-100°C (baie), amestecul de reacție se filtrează sau se precipită în 500 ml apă, se neutralizează cu Na_2CO_3 , separând apoi produsul brut (CVI) prin filtrare. Producții CVI astfel separați au fost purificați prin recristalizare dintr-un solvent potrivit și caracterizați prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent = alcool etilic sau acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil = 1:1; identificare cu vapori de iod) și spectroscopie IR (KBr).

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 17 (metoda A) (cap. 3.7.4.2.).

În cazul arilidenhidrazono-pirazolilor CVI f,g,i s-a folosit o cantitate triplă de soluție de Br_2 în acid acetic.

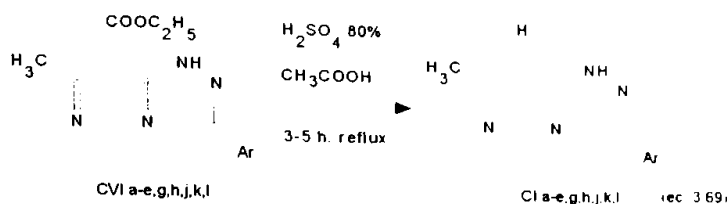
4.9.2.2. (B) CICLIZAREA 1H-3-METIL-4-ETOXICARBONIL-5-ARILIDEN HIDRAZONO- PIRAZOLILOR (CIV) PRIN DEHIDROGENARE OXIDATIVA CU TETRAACETAT DE PLUMB IN ACID ACETIC



Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu agitator, la o suspensie de 10^{-2} mol 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arylidenhidrazono-pirazol (CIVb,g,h) în 30 ml acid acetic glacial se adaugă la temperatura camerei, cu agitare, în porții mici, 5.4 g tetraacetat de plumb (85% pastă cu acid acetic). Soluția galben-verde formată este menținută, cu agitare, 1 oră la temperatura camerei. Amestecul de reacție rezultat se prelucrează diferit, dacă se formează suspensie, aceasta se filtrează iar produsul brut se spală cu acid acetic în cazul în care se formează o soluție, aceasta se precipită în 300 ml apă, după care suspensia formată se filtrează iar produsul brut rezultat se recristalizează dintr-un solvent potrivit.

Caracterizarea produşilor obţinuţi s-a realizat ca la pct. 4.9.2.1., rezultatele fiind prezentate în tabelul 17 (metoda B) (cap. 3.7.4.2.).

4.9.3. SINTEZA 1H-3-ARIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLILOR (CI)

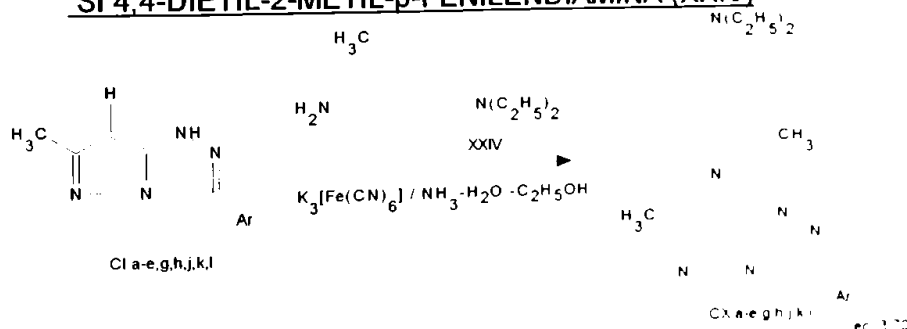


Intr-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent, un amestec de 10^{-2} mol 1H-3-aryl-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo[3,2-c]-s-triazol (CVI), 20 ml acid acetic glacial și 2 ml H_2SO_4 80%, se încălzește la reflux, timp de 3-5 ore. Soluția rezultată se picură, cu agitare energetică în 200 ml apă iar suspensia formată se neutralizează cu sol. 5% Na_2CO_3 . După filtrare și uscare, produşii CI se recrystalizează dintr-un solvent potrivit și se caracterizează prin puncte de topire, cromatografie în strat subțire (silicagel 60 Merck; solvent acetat de etil; eluent = benzen: acetat de etil = 1:1; identificare prin oxidare cu vapori de iod și stropire succesivă cu sol. 5% Na_2CO_3 și sol. 5% p-fenilendiamină XXIV în alcool etilic) și spectroscopie IR (KBr).

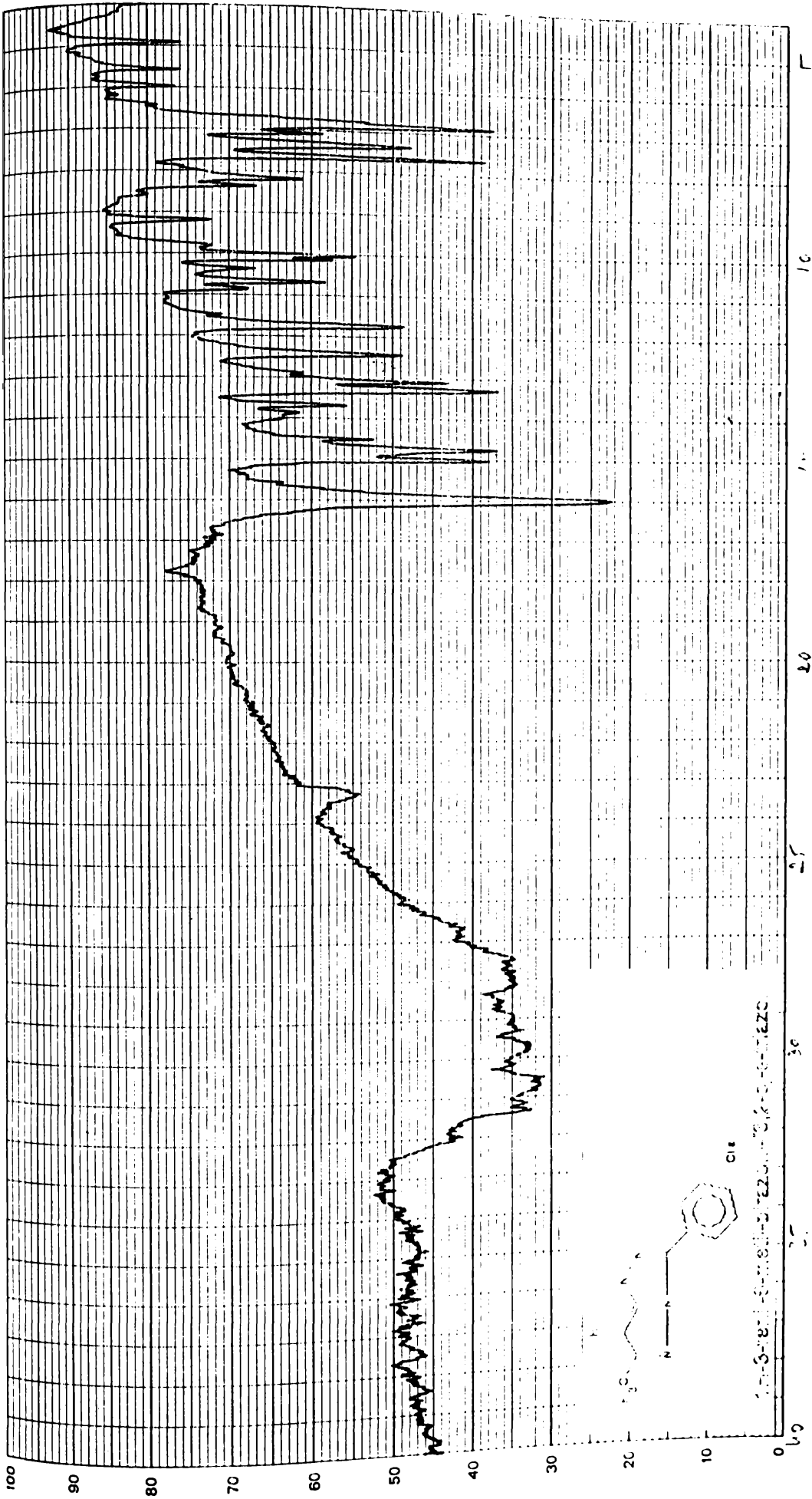
Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 18 (cap. 3.7.4.3.).

Spectrul RMN pentru compusul CI a fost efectuat în CDCl_3 .

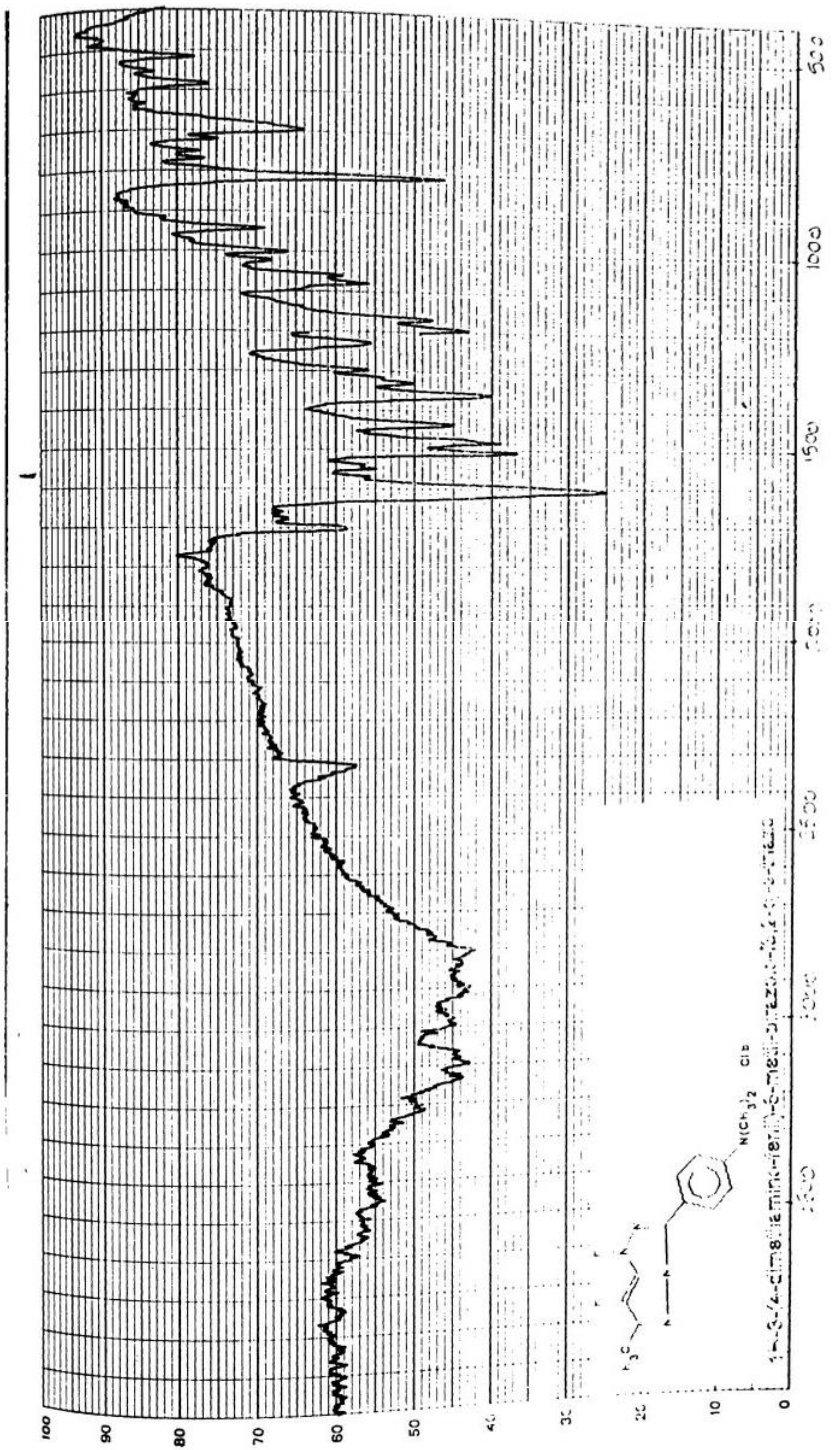
4.9.4. SINTEZA COLORANȚILOR AZOMETINICI (CX) DERIVATI DIN 1H-3-ARIL-6-METIL-PIRAZOLO-[3,2-c]-s-TRIAZOLI (CI) SI 4,4-DIETIL-2-METIL-p-FENILENDIAMINA (XXIV)



Metoda de lucru folosită este identică cu cea de la cap. 4.8.5. rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 19 (cap. 3.7.4.4.).

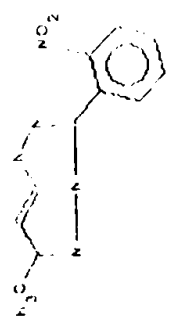
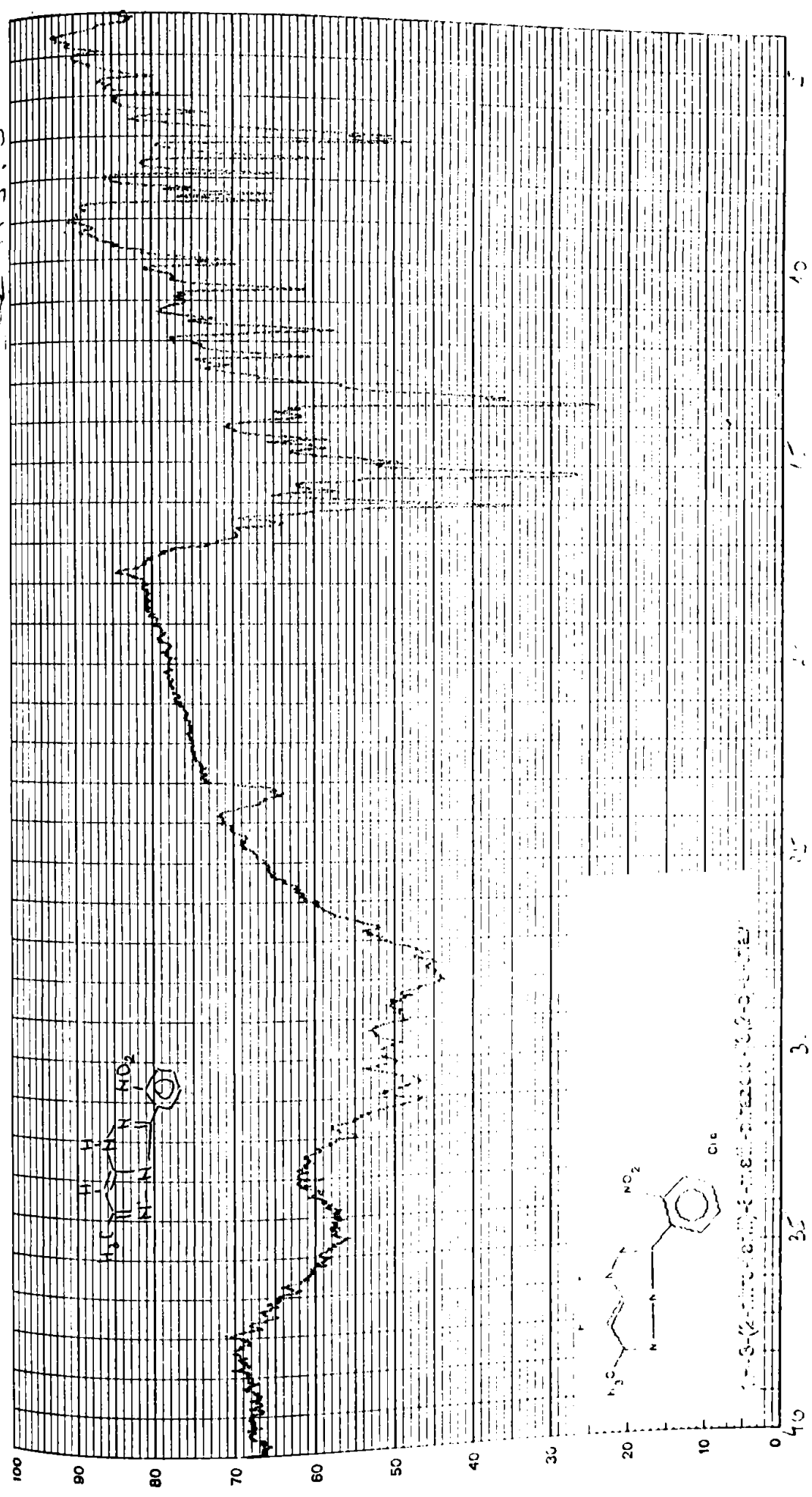


Probe:
 Nr:
 Datum:
 Konzentration:
 Schichtdicke:
 Verstärkung:
 Zeitkonstante:
 Maßstab:
 Spalt:
 mit/ohne AVF:
 Verzögerung:
 Verzögerung:



Probe: *N*-Acetyl-Asparagin
 Nr:
 Datum Name:
 Konzentration:
 Schichtdicke:
 Vergleichsprobe:
 Maßstab:
 Spalt:
 Reg. Verstärk.:
 Verstärkung:
 Zeitkonstante:
 Verzögerer:
 mit/ohne AVF:

1.1.3.3



4-(4-Nitrophenyl)anilin

Probe *4-(4-Nitrophenyl)anilin*

11.05.2010

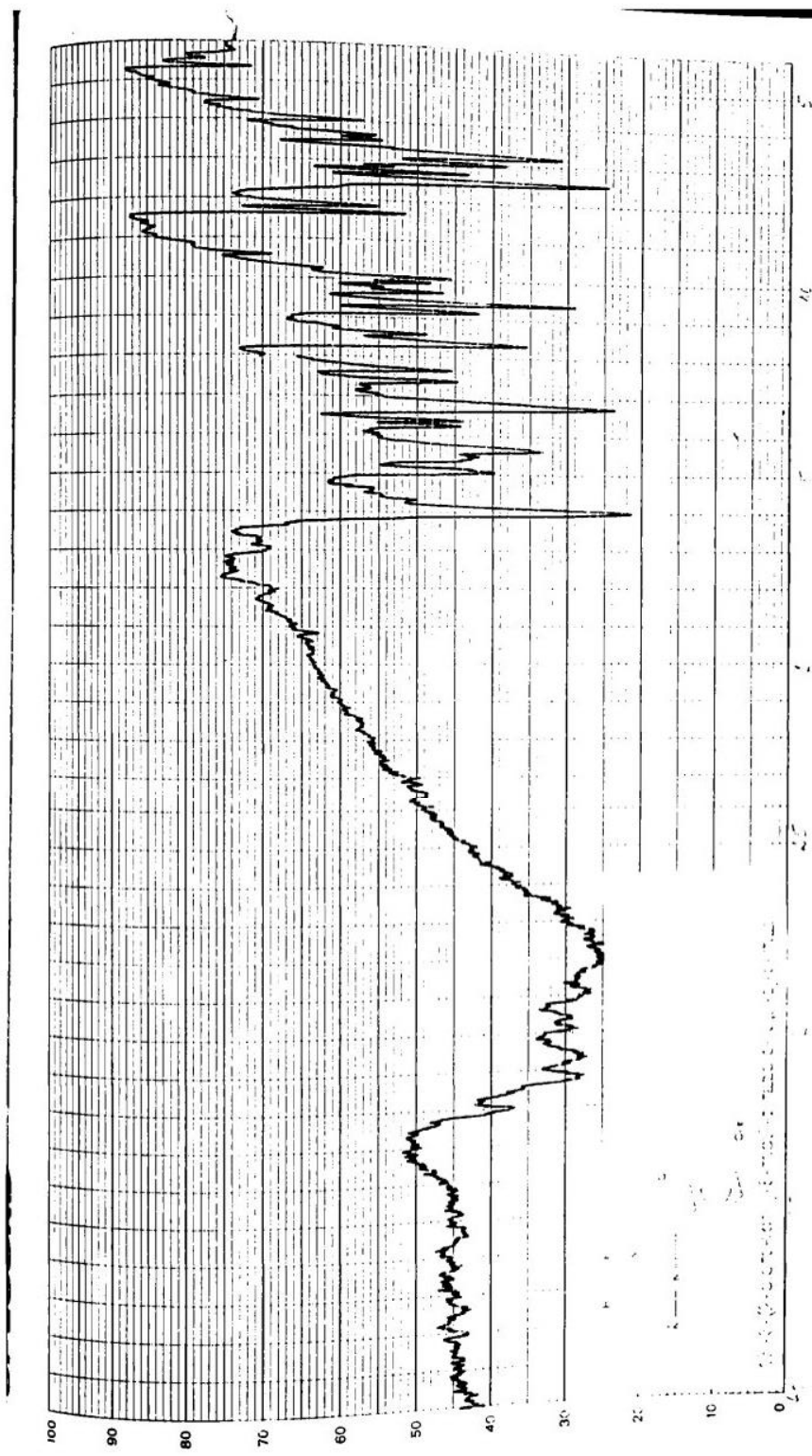
Nr
Datum

Konzentration
Schichtdicke
Vergleichsprobe

Maßstab
Spalt:
Belichtungszeit

Verstärkung
Zeitkonstante
Verzögerer

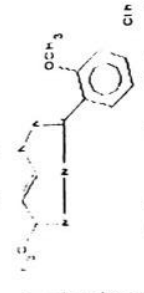
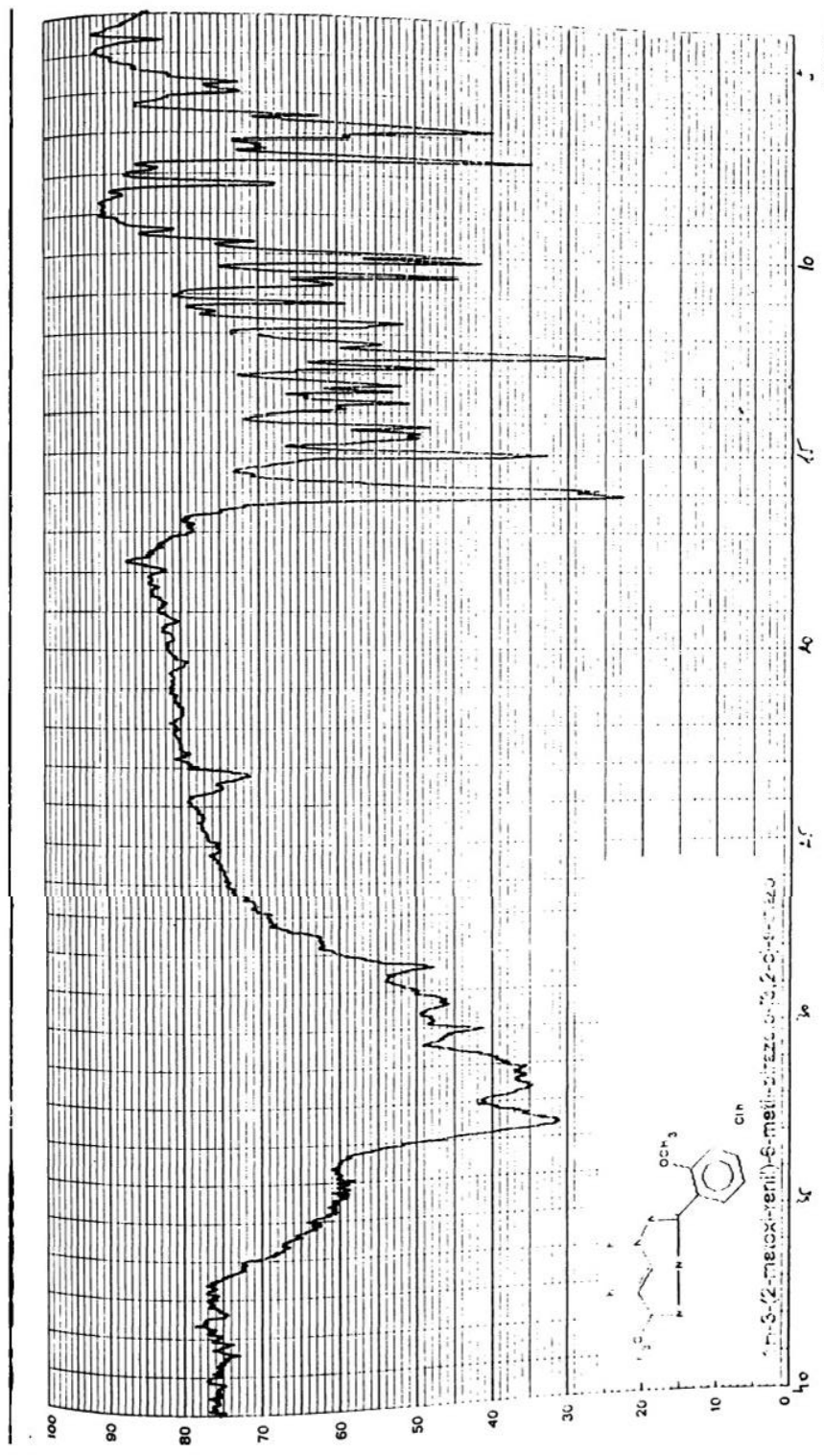
mit/ohne AVF



Probe T: 32
 Nr. 10
 Datum: 10.10.1962

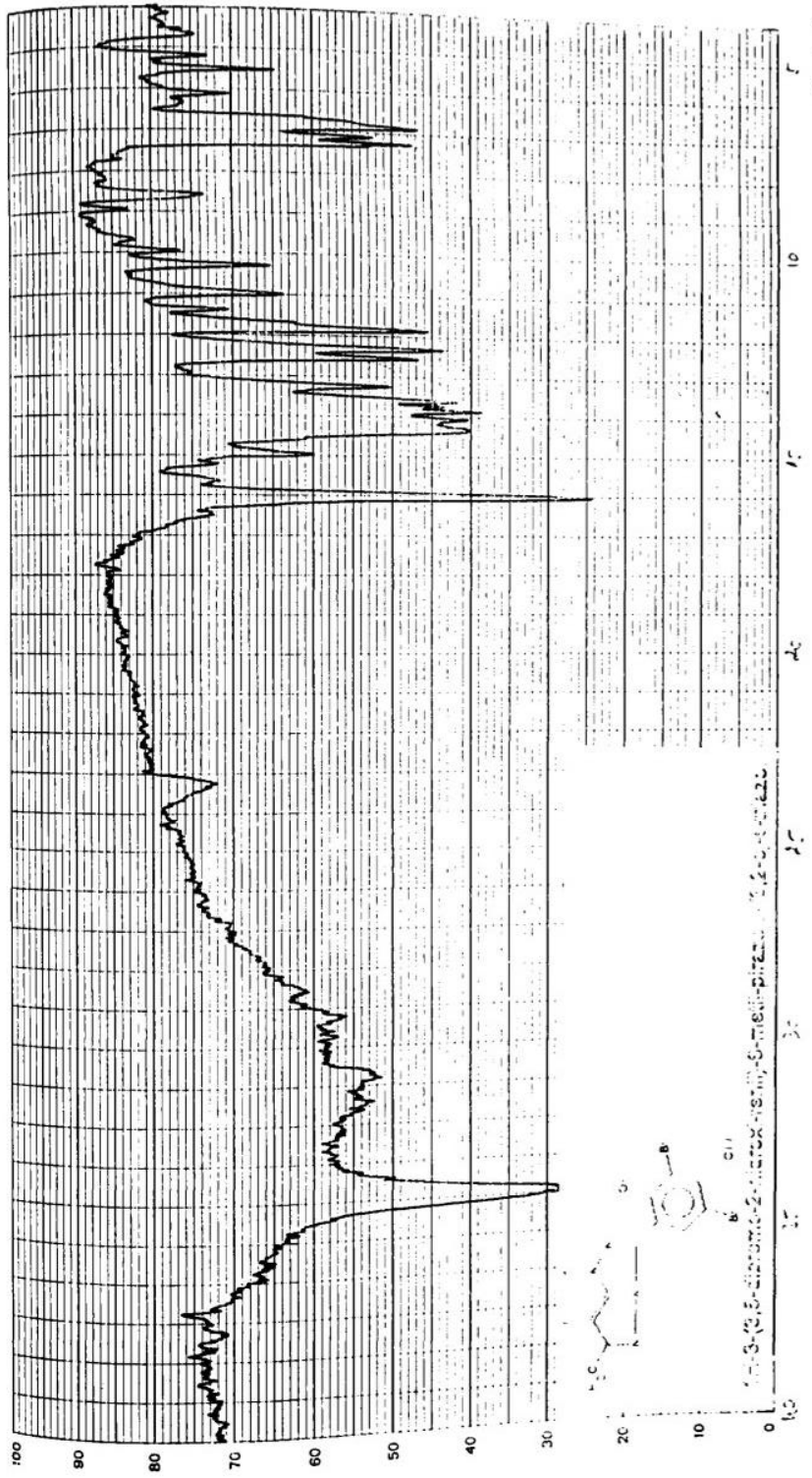
Konzentration: 100%
 Schichtdicke: 100 μm
 Verstärkung: 1
 Zeitkonstante: 1
 Verstärkung: 1

mit/ohne AVF
 1/10

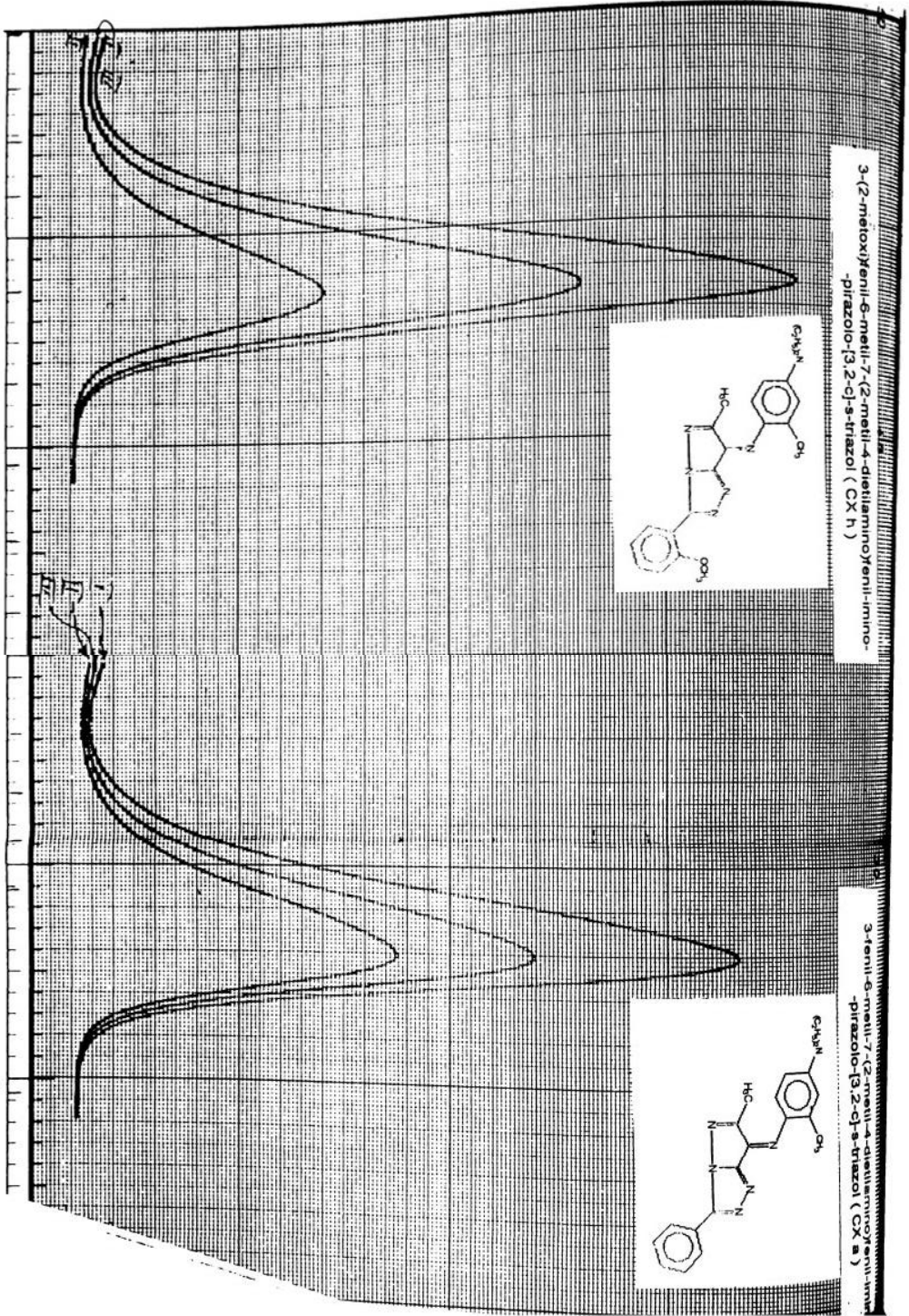


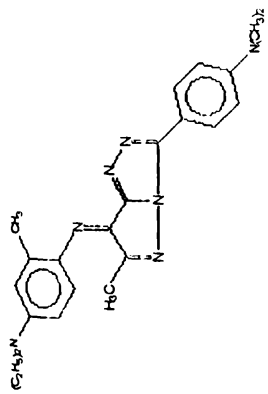
1-(3-(2-methoxyphenyl)-5-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)ethane

Probe: PC 101 Konzentration: 0,1 g/l Maßstab: 1/10 mit/ohne AVF: mit
 Nr: 1 Schichtdicke: 0,5 mm Spalt: 2 Verstärkung: 1
 Datum: 10.11.2010 Registrierzeit: 14:30 Zeitkonstante: 1 Verstärkung: 1



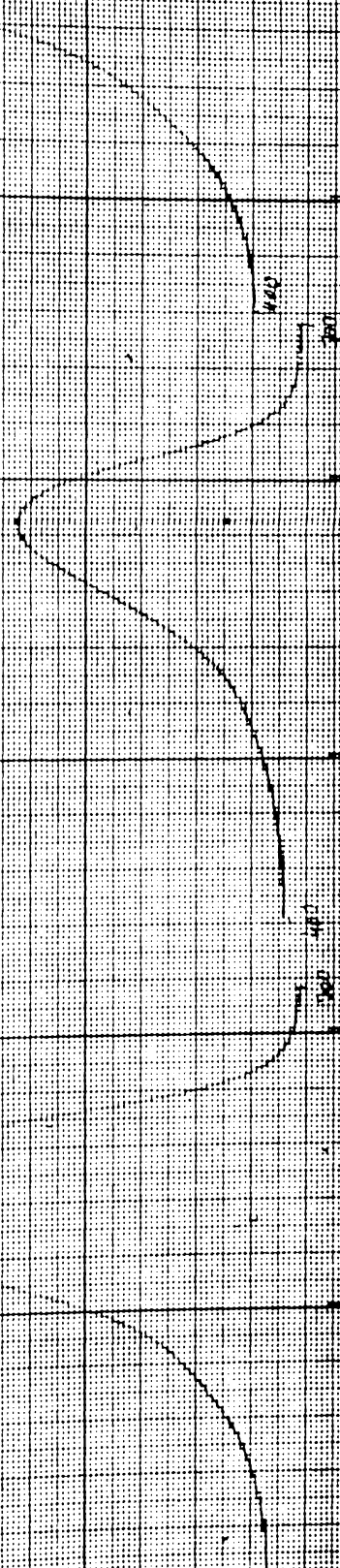
Probe **Pr. 438** Konzentration **100%** Maßstab **1/4** Verstärkung **1** mit/ohne AVF. **mit/ohne AVF.**
 Nr. **2** Schichtdicke **100** Spalt **1** Zeitkonstante **1**
 Datum Name **10.11.2011**





5-(4-dimethylamino)phenil-6-metil-7-(2-metil-6-oksietilamino)benzimidazol (CX b)

CM 470 A
 68.85.0940
 1 500.500.000
 15.5.97.470
 15.5.97.470



140

120

100

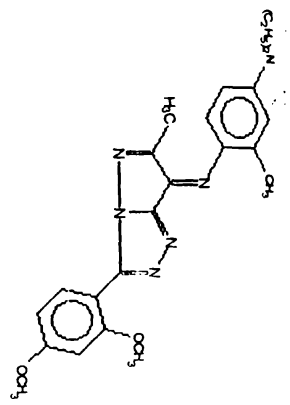
80

60

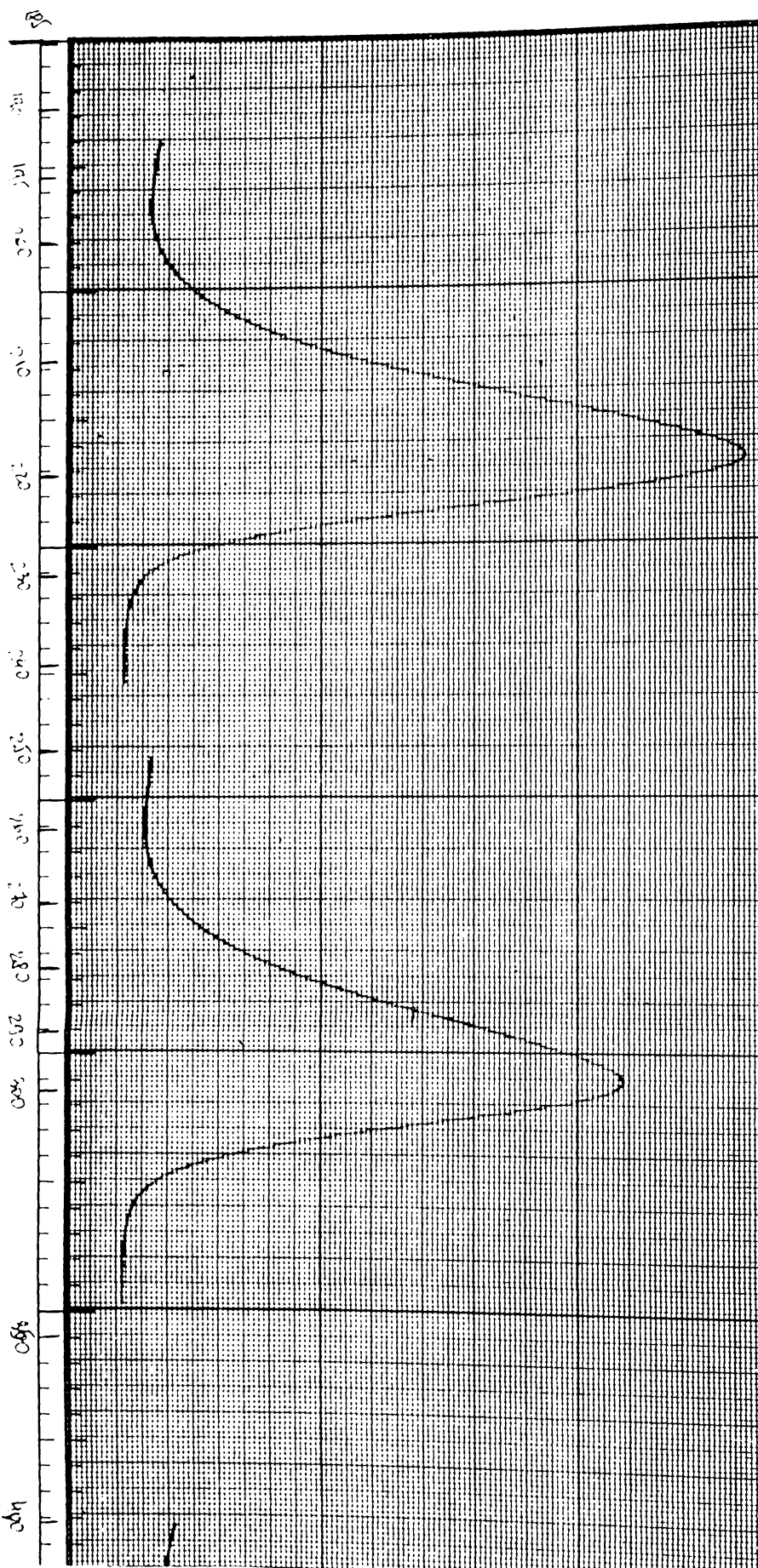
40

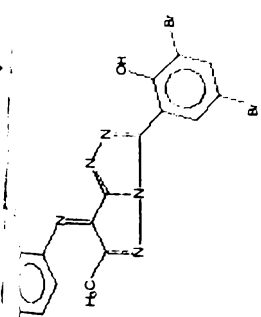
20

0



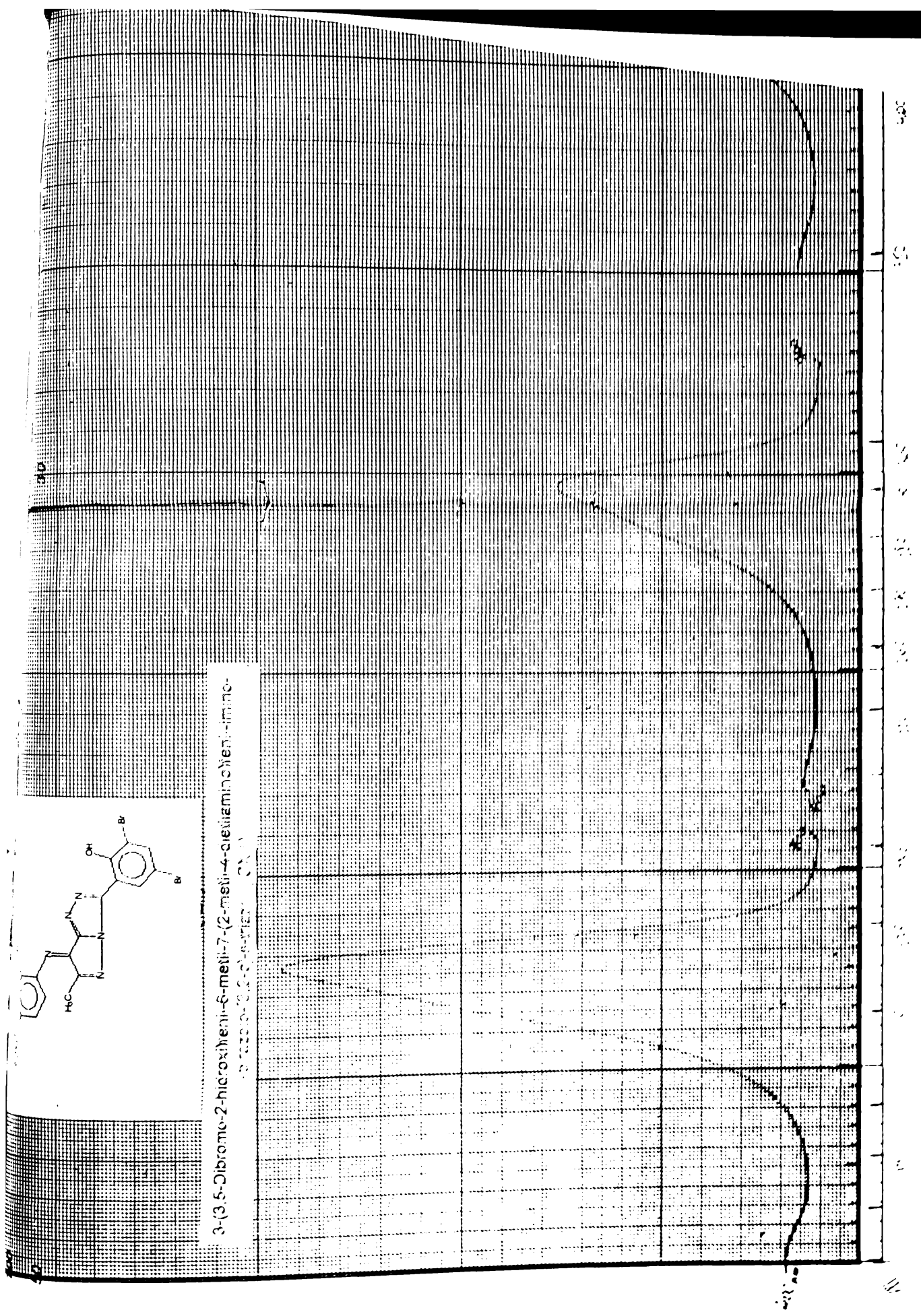
3-(2,4-dimethoxyphenyl)-6-metil-7-(2-metil-4-diaminofenil)-triazolo-
 -pirazolo [3,2-c]-s-triazol (CX 9)





3-(3,5-Dibromo-2-hydroxyphenyl)-6-methyl-7-(2-methyl-4-dibromophenyl)imidazo-

1,2-a]pyridine



5. CONCLUZII

Teza de doctorat "COMPUSI HETEROCICLICI INTERMEDIARI IN FABRICAREA MATERIALELOR FOTSENSIBILE COLOR" conține descrierea sintezei și proprietăților fizico-chimice pentru un număr de:

89 intermediari (dintre care 51 compuși heterociclici) și

87 formatori de culoare magenta, dintre care:

20 formatori de culoare de tip pirazolonici,

53 formatori de culoare pirazolonici colorați și

14 formatori de culoare pirazolo-[3,2-c]-s-triazolici.

Pentru procedeele de obținere ale formatorilor de culoare pirazolonici (și a intermediarilor necesari obținerii acestora) au fost acordate 9 brevete de invenție, iar pentru studiul sintezei și al proprietăților formatorilor de culoare pirazolo-triazolici au fost publicate 6 articole în volumele unor sesiuni de comunicări.

In domeniul formatorilor de culoare pirazolonici:

1. S-au realizat 5 procedee originale de obținere a intermediarilor necesari fabricării formatorilor de culoare pirazolonici [233,240,242,248,258].

2. S-au sintetizat, prin procedee originale și caracterizat, un număr de 20 formatori de culoare pirazolonici [154,243,247,252] și 53 formatori de culoare pirazolonici colorați [189]. Dintre aceștia o parte sunt produși noi, iar pentru produșii menționați în literatura de brevete, (fără metode de obținere și proprietăți) au fost precizate condițiile de obținere precum și caracteristicile fizico-chimice.

3. Procedeele originale elaborate sunt aplicabile industrial și au fost folosite pentru fabricarea unui formator de culoare pirazolonici și a unui formator de culoare pirazolonici colorat, utilizați în producția hârtiei color și a filmului negativ color AZO.

In domeniul formatorilor de culoare pirazolo-[3,2-c]-s-triazolici:

4. S-a elaborat o metodă de obținere a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-amino-pirazolului prin condensarea tiosemicarbazidei cu α -cloroacetilacetat de etil, într-o singură etapă de sinteză [268].

5. S-a infirmat afirmația din literatură [209] conform căreia la condensarea tiocarbonhidrazidei cu benzaldehidă și α -cloroacetilacetat de etil, urmată de tratare cu hidrat de hidrazină, se formează 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol, confirmându-se formarea 1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-hidrazino-pirazolului [265].

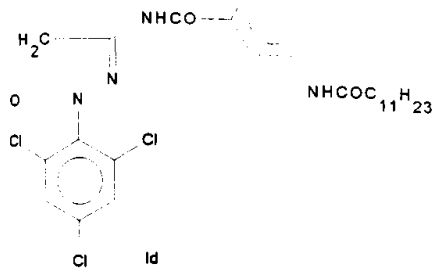
6. Se consideră o variantă convenabilă de sinteză a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazolului, condensarea tiocarbonhidrazidei cu benzaldehidă și α -cloroacetilacetat de etil, urmată de hidroliza cu HCl diluat și abur a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazolului format [265].

7. Condensarea succesivă, într-o singură etapă de sinteză a tiocarbonhidrazidei cu benzaldehide substituie și α -cloroacetilacetat de etil, constituie o variantă atrăgătoare de sinteză a 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazolilor. intermediari de bază în sinteza 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolilor-3-aril-substituiți [269].

8. Formatorii de culoare 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolici-3-alchil-substituiți, conduc la coloranți azometinici cu un singur maxim de absorbție în domeniul vizibil, situat între 527-533 nm, având un coeficient molar de extincție de până la 10^5 , fiind

superiori din punct de vedere spectroscopic coloranților azometinici pirazolonici, care prezintă două maxime de absorbție în domeniul vizibil, cuprinse între 531-537 nm, respectiv 430-440 nm și coeficienți molari de extincție de maximum $6,6 \cdot 10^4$. Stabilitatea la lumină a acestor coloranți este însă mult inferioară coloranților azometinici pirazolonici[268].

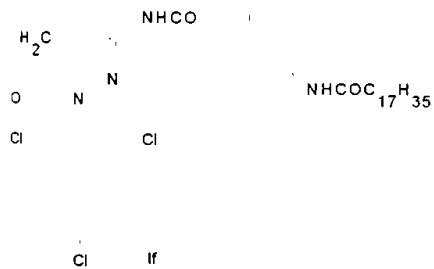
9. Formatorii de culoare 1H-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazolici-3-aryl-substituiți, conduc la coloranți azometinici cu absorbție unitară în domeniul vizibil, cuprinsă între 536-576 nm, coeficienți molari de extincție de până la $8,6 \cdot 10^4$ și o foarte bună stabilitate la lumină, fiind superiori din aceste puncte de vedere, coloranților azometinici pirazolonici[273].



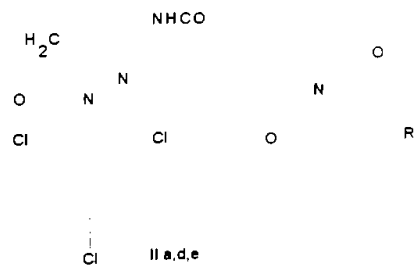
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-dodecanoilamino)benzamido-5-pirazolona



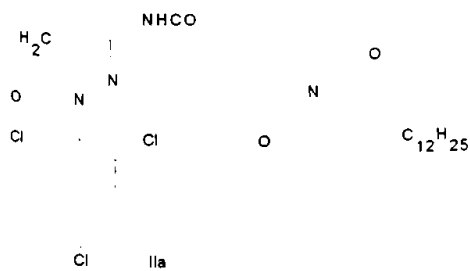
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-tetradecanoilamino)benzamido-5-pirazolona



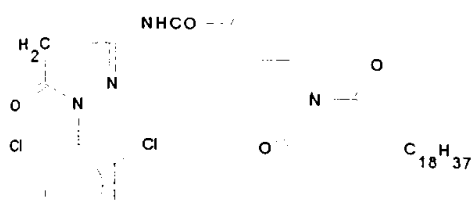
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-stearoilamino)benzamido-5-pirazolona



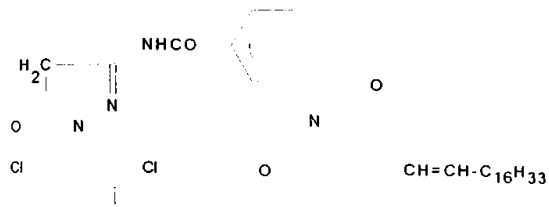
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-alkilsuccinimido)benzamido-5-pirazolona



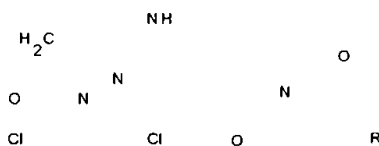
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-dodecilsuccinimido)benzamido-5-pirazolona



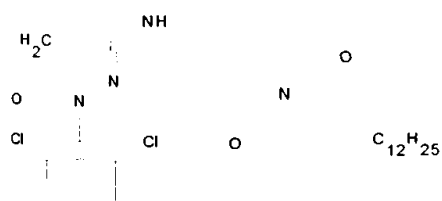
Cl II d
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-oktadecilsuccinimido)benzamido-5-pirazolona



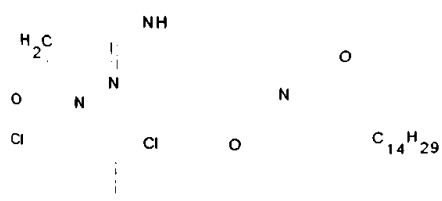
Cl II e
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-[3-(Δ1,2)oktadecenilsuccinimido]benzamido-5-pirazolona



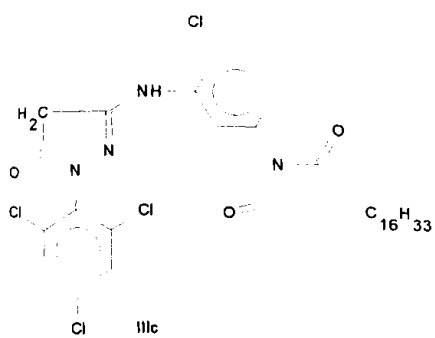
Cl III a-f
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alkilsuccinimido)anilino-5-pirazolona



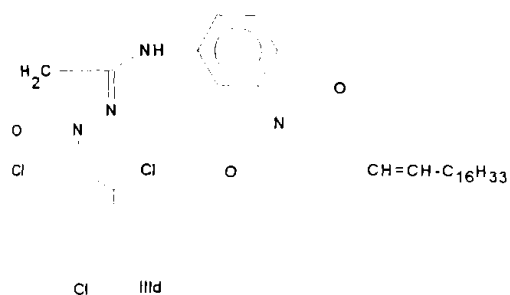
Cl III a
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-dodecilsuccinimido)anilino-5-pirazolona



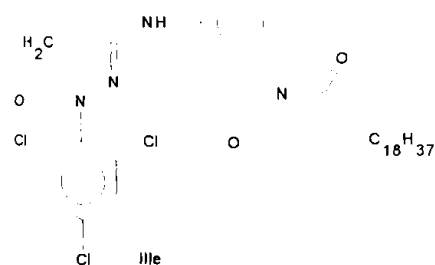
Cl III b
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-tetradecilsuccinimido)anilino-5-pirazolona



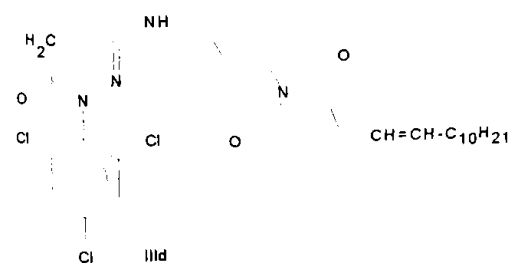
1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-cloro-5-hexadecilsuccinimido)anilino-5-pirazolona



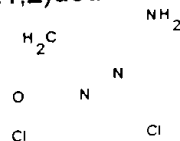
1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-[2-cloro-5-(Δ1,2)octadecenilsuccinimido]anilino-5-pirazolona



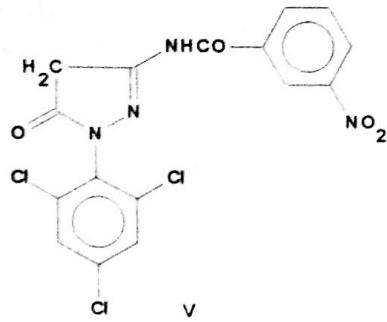
1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-cloro-5-octadecilsuccinimido)anilino-5-pirazolona



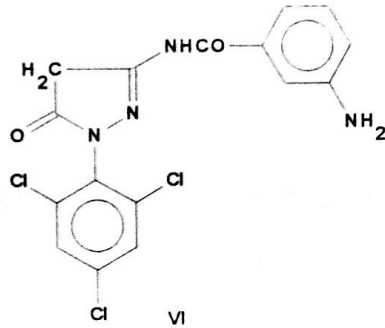
1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-[2-cloro-5-(Δ1,2)dodecenilsuccinimido]anilino-5-pirazolona



1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-amino-5-pirazolona

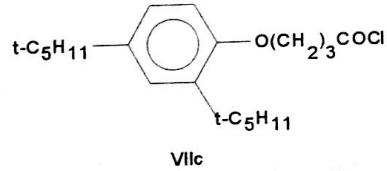
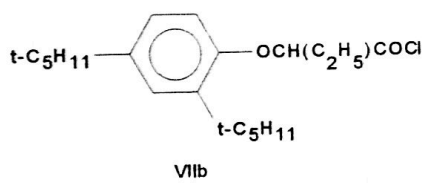
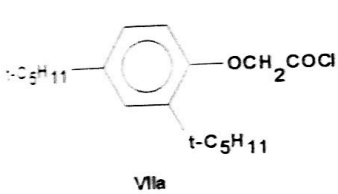


V
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-nitrobenzamido)-5-pirazolona

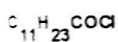


VI
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-amino-benzamido)-5-pirazolona

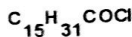
VII a-h
Cloruri acide



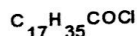
- a) Clorura acidului 2,4-di-t-pentil-fenoxiacetic
- b) Clorura acidului α -(2,4-di-t-pentilfenoxi)-butiric
- c) Clorura acidului γ -(2,4-di-t-pentilfenoxi)-butiric



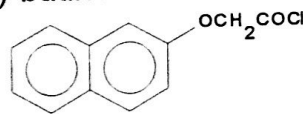
VII d



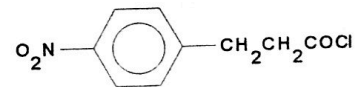
VII e



VII f

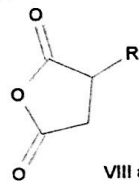


VII g



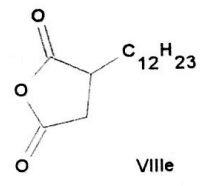
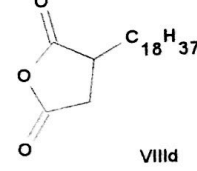
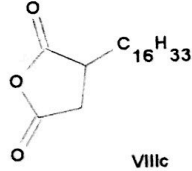
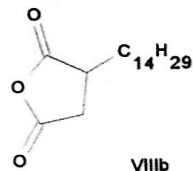
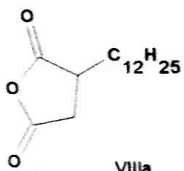
VII h

- d) Clorura acidului lauric
- e) Clorura acidului palmitic
- f) Clorura acidului stearic
- g) Clorura acidului β -naftoxi-acetic
- h) Clorura acidului 3-(4-nitrofenil)-propionic

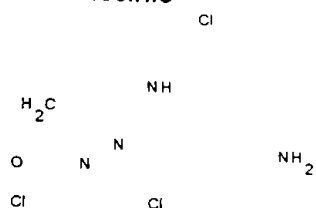


VIII a-e

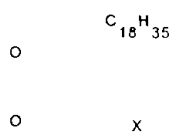
Anhidride alchilsuccinice



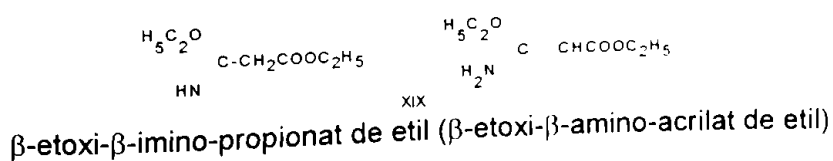
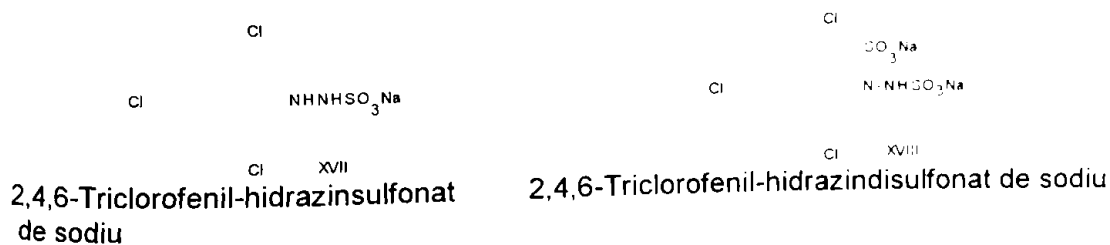
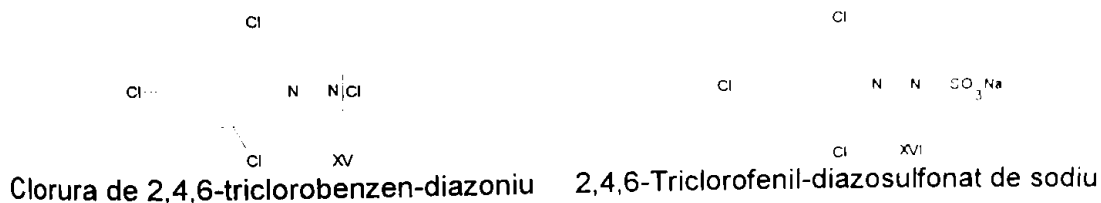
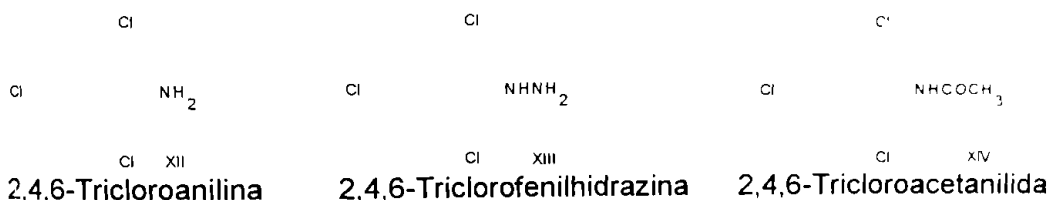
- a) Anhidrida acidului dodecilsuccinic
 b) Anhidrida acidului tetradecilsuccinic
 c) Anhidrida acidului hexadecilsuccinic
 d) Anhidrida acidului octadecilsuccinic
 e) Anhidrida acidului (Δ 1,2)dodecenilsuccinic

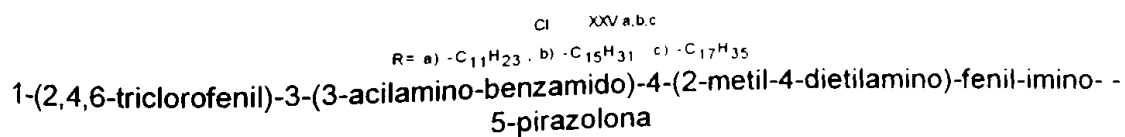
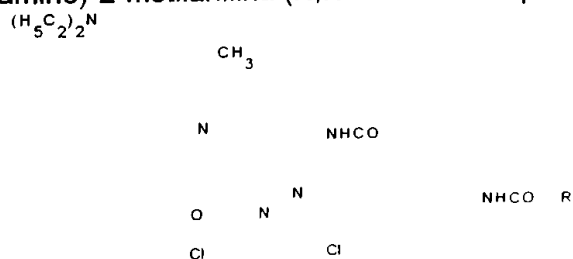
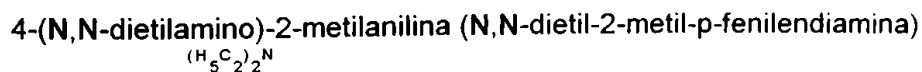
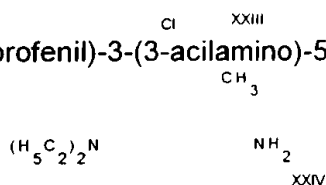
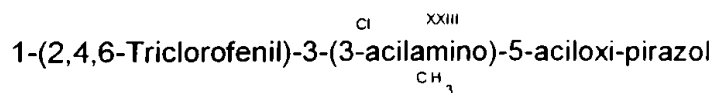
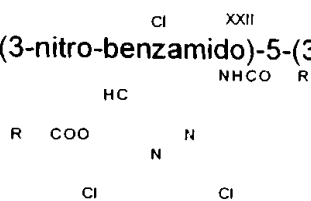
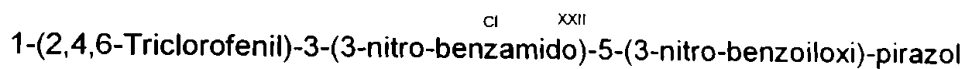
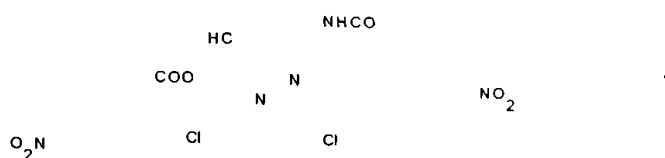
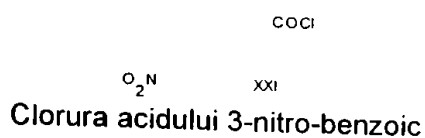
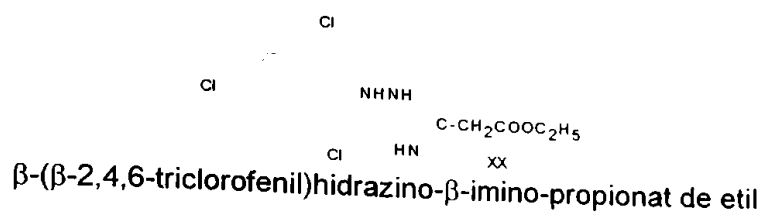


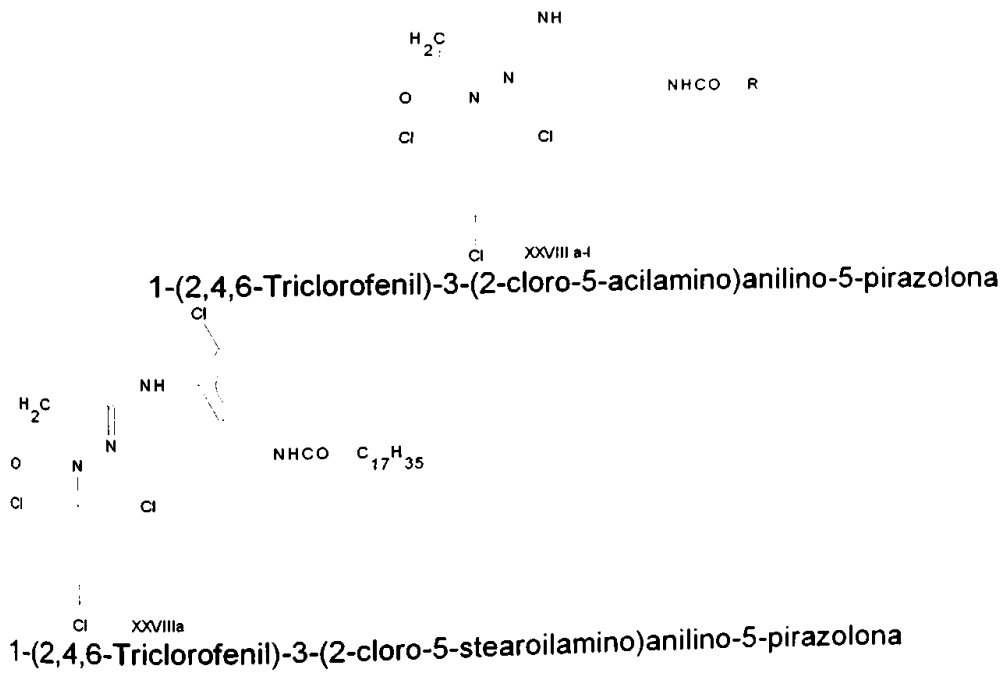
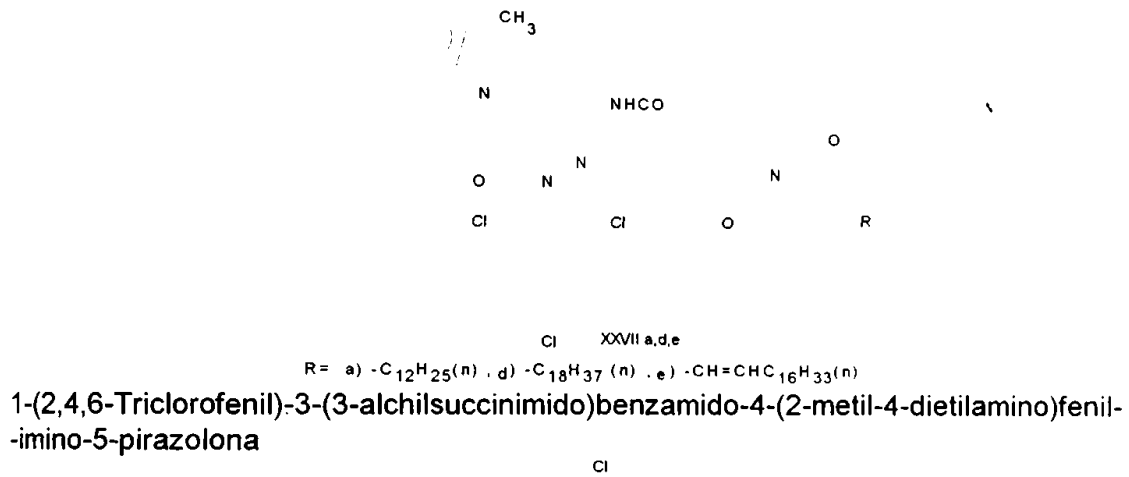
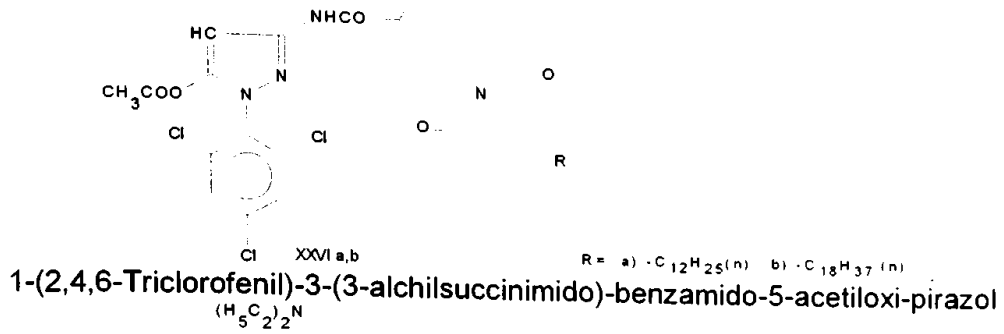
1-(2,4,6-Trichlorofenil)-3-(2-cloro-5-amino)anilino-pirazolona

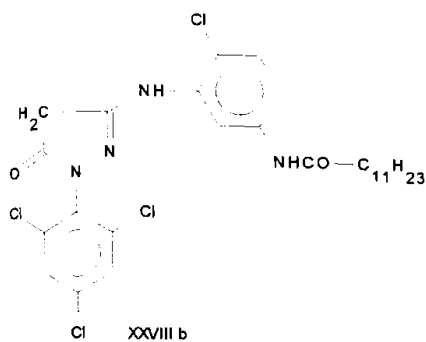


Anhidrida acidului (Δ 1,2)octadecenilsuccinic

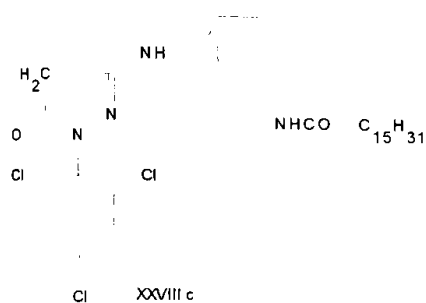




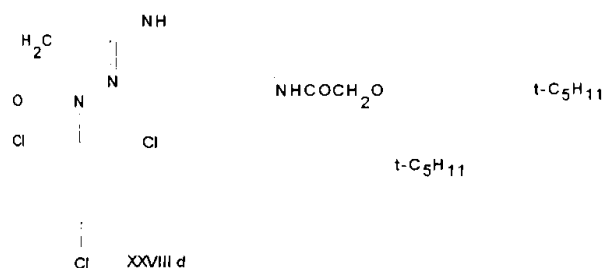




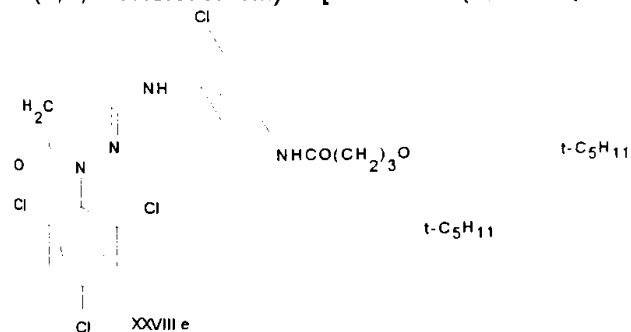
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-lauroilamino)anilino-5-pirazolona



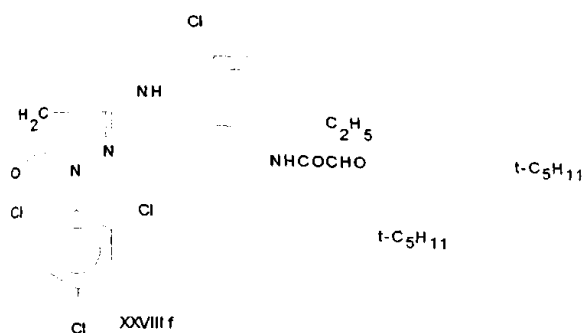
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-hexadecanoilamino)anilino-5-pirazolona



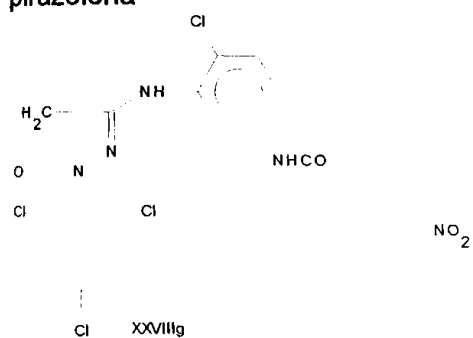
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-[2-cloro-5-(2,4-di-t-pentilfenoxiacetamido)]anilino-5-pirazolona



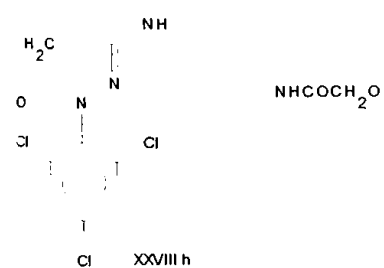
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-[2-cloro-5-(2,4-di-t-pentilfenoxi-γ-butiramido)]anilino-5-pirazolona



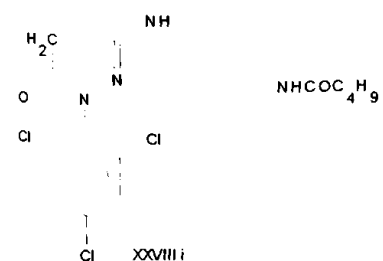
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-[2-cloro-5-(2,4-di-t-pentilfenoksi- α -butiramido)]anilino-5-pirazolona



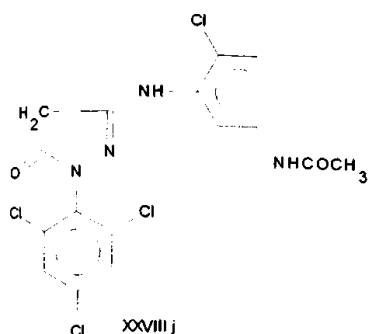
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-[2-cloro-5-(3-nitro-benzamido)]anilino-5-pirazolona



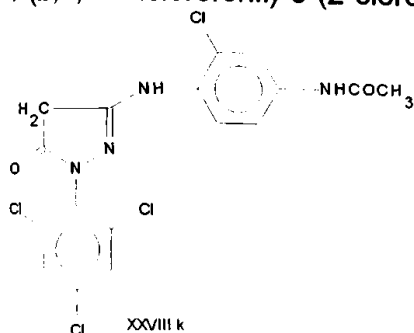
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5- β -naftoxiacetamido)anilino-5-pirazolona



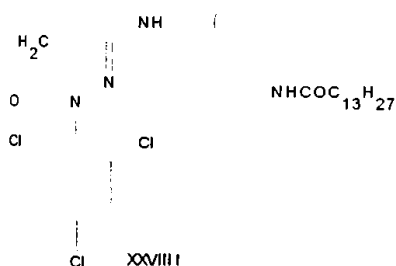
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-butiramido)anilino-5-pirazolona



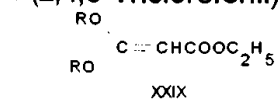
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acetamido)anilino-5-pirazolona



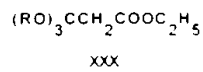
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-4-acetamido)anilino-5-pirazolona



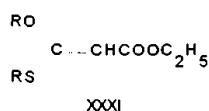
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-tetradecanoilamino)anilino-5-pirazolona



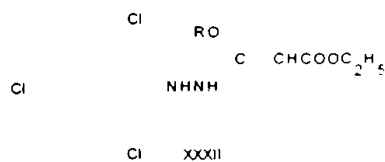
β,β -Dialcoxi-acrilat de etil



β,β,β -Trialcoxi-propionat de etil



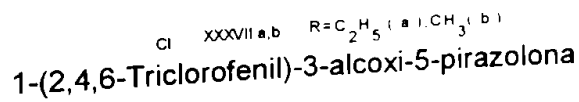
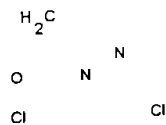
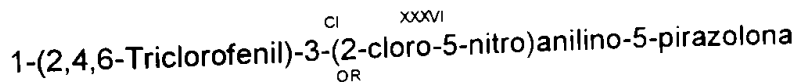
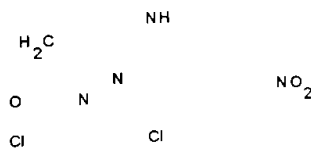
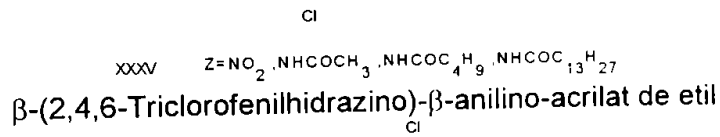
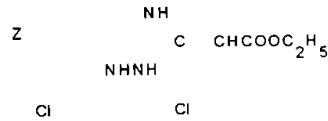
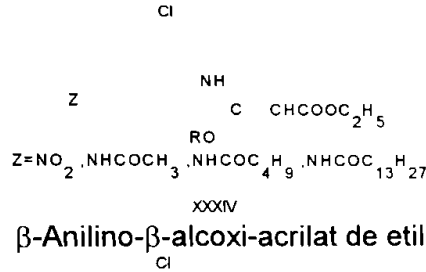
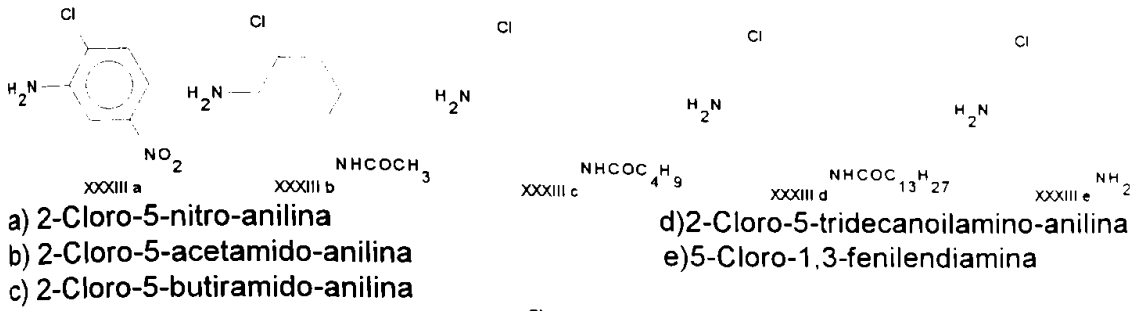
β -Alcoxi- β -alchiltio-acrilat de etil

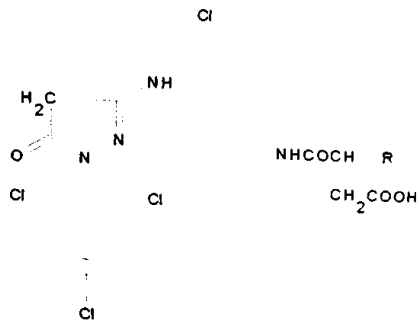


β -Alcoxi- β -(2,4,6-triclorofenilhidrazino)-acrilat de etil



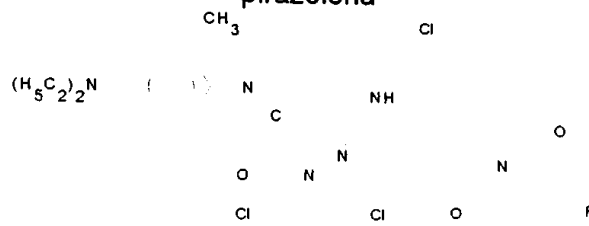
Aniline disubstituite





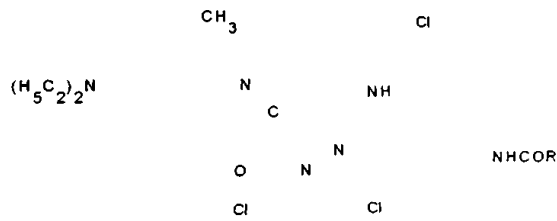
XXXVIII R=C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇, -CH=CH-C₁₀H₂₃

1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-(α -alchil- β -carboxi)propionamido)anilino-5-pirazolona

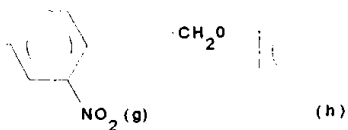
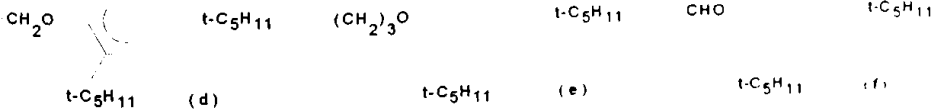


XXXIX a,e,f R=C₁₂H₂₅ (a), C₁₈H₃₇ (e), CH=CHC₁₀H₂₁ (f)

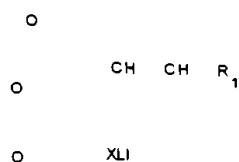
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alchilsuccinimido)anilino-4-(2-metil-4-dietilamino)-fenil-imino-5-pirazolona



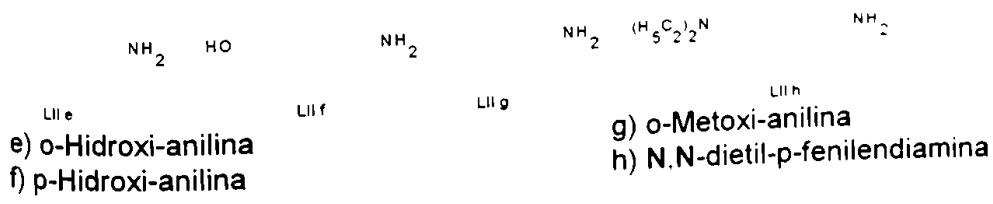
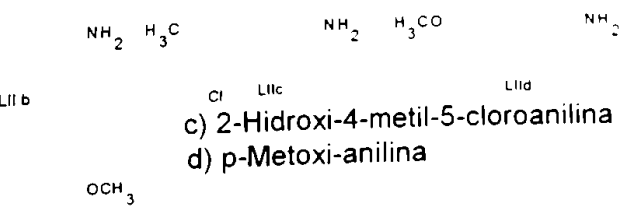
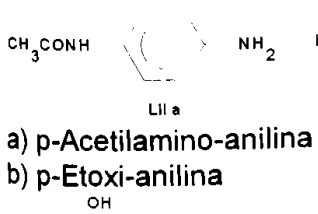
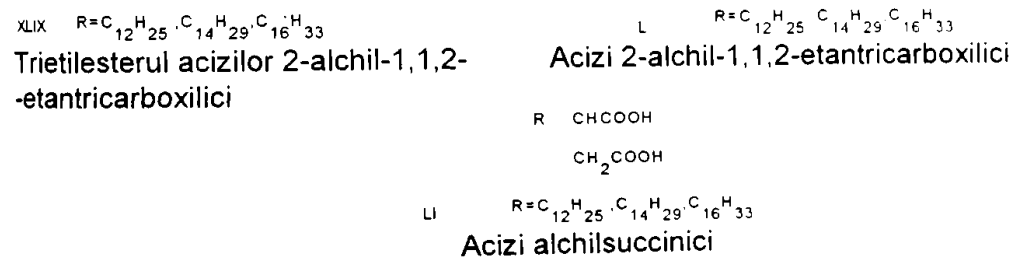
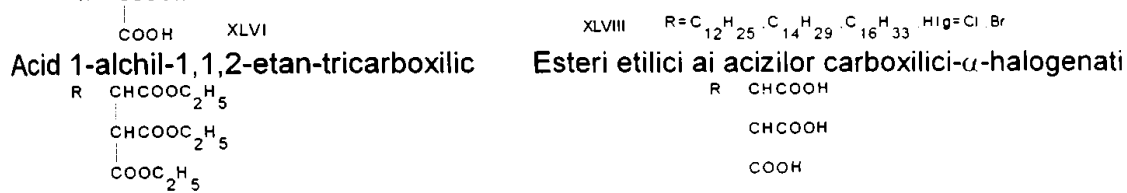
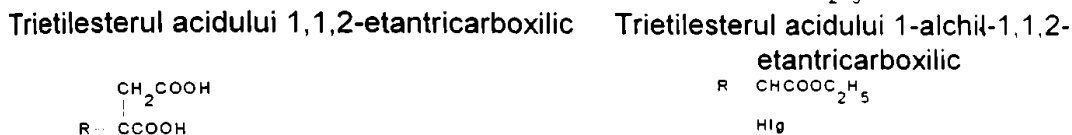
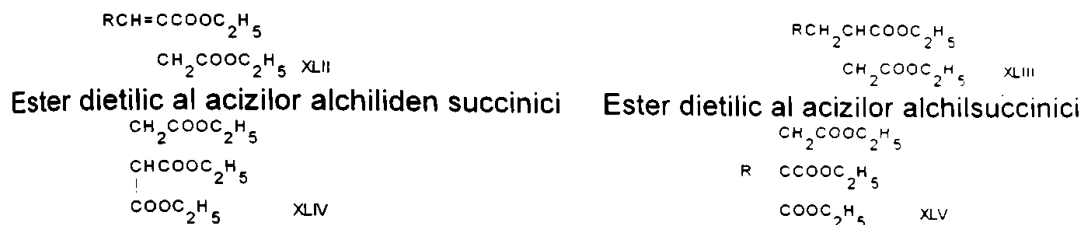
R= -C₁₇H₃₅ (a), -C₁₁H₂₃ (b), -C₁₅H₃₁ (c)

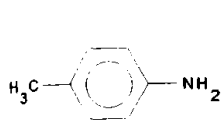


1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-4-(2-metil-4-dietilamino)-fenil-imino-5-pirazolone

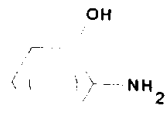


Anhidride-(Δ1,2)alchenil-succinice

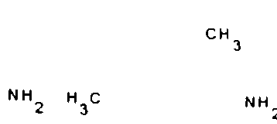
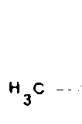




i) p-Toluidina

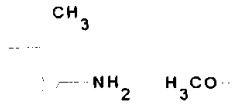


j) 2-Hidroxi-5-cloro-anilina



k) 2-Hidroxi-p-toluidina

l) 2,4-Dimetilanilina

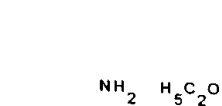


m) 2,5-Dimetilanilina

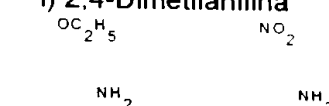
o) 2,4-Dimetoxi-5-cloroanilina

s) 2,5-Dietoxi-anilina

t) 4-Pivaloilamino-anilina



o) 2,4-Dietoxi-anilina



p) 2,4-Dietoxi-anilina

r) 2-Nitroanilina

u) 2-Metoxi-5-cloroanilina

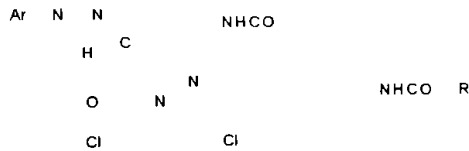
v) 4-Stearoilamino-anilina



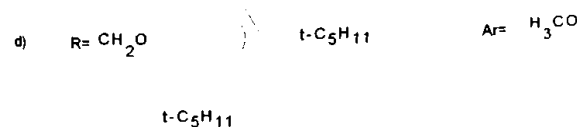
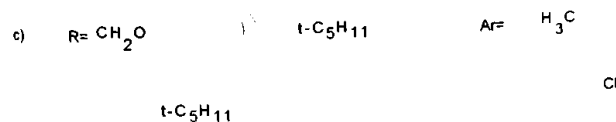
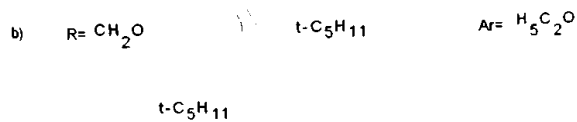
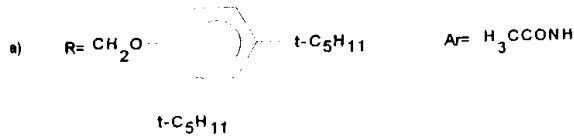
x) 4-n-Butiroilamino-anilina

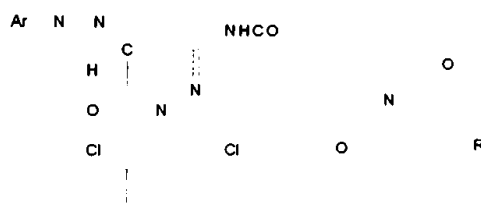
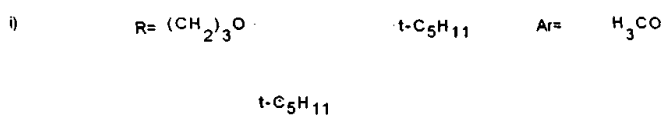
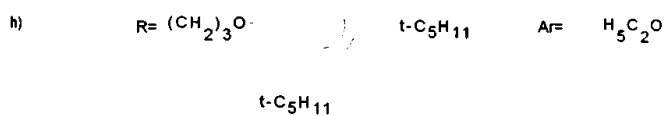
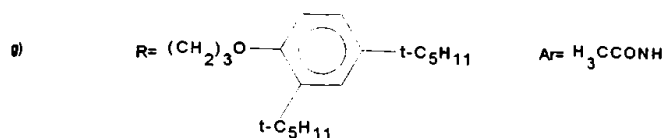
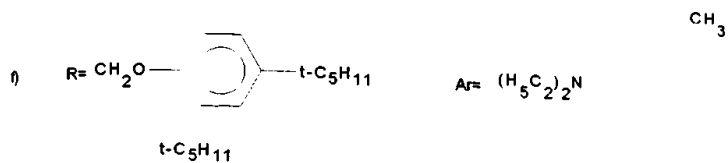
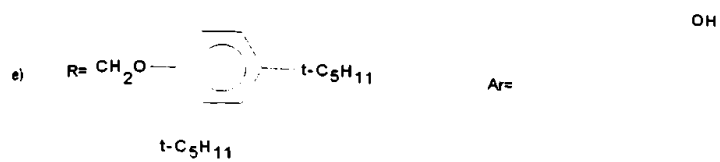


w) 5-Amino-benzimidazol



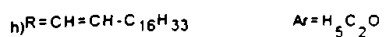
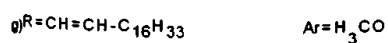
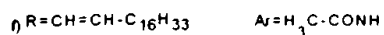
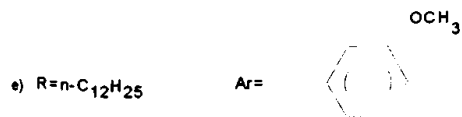
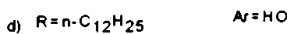
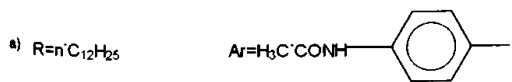
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-acilamino-benzamido)-4-arylazo-5-pirazolone

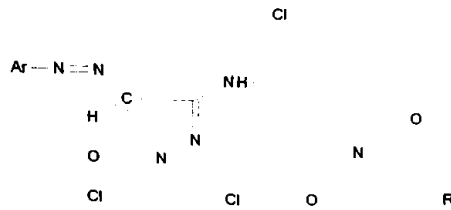






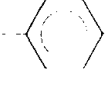
Cl LIV a-h

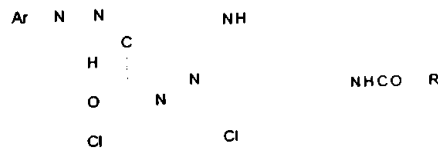
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(3-alkilsuccinimido-benzamido)-4-arilazo-5-pirazolone



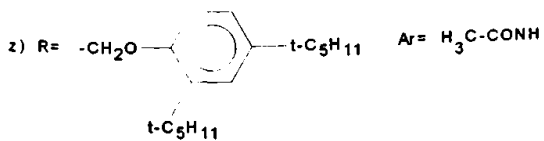
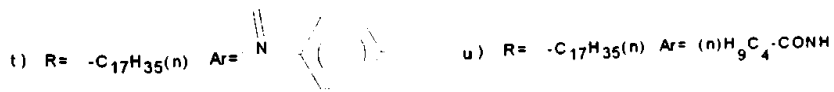
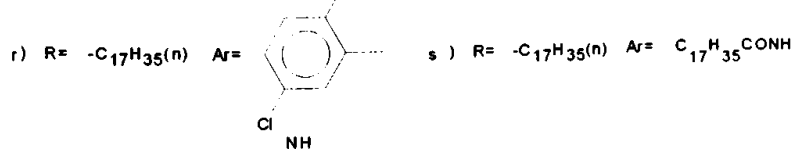
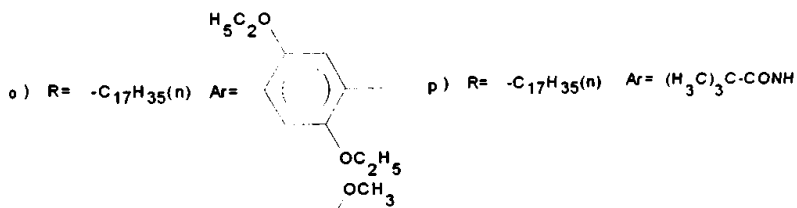
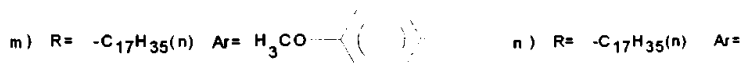
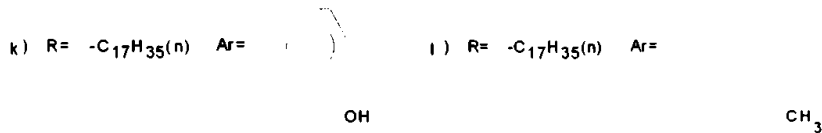
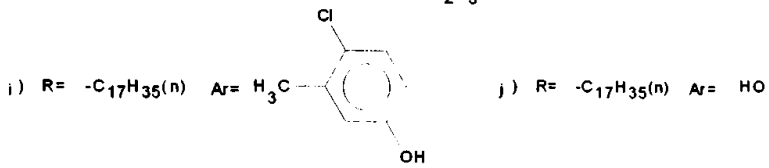
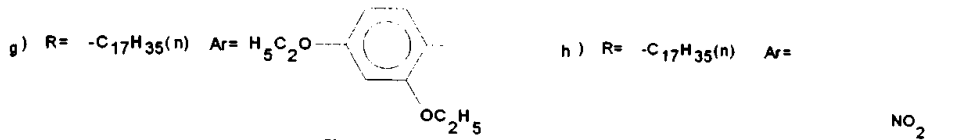
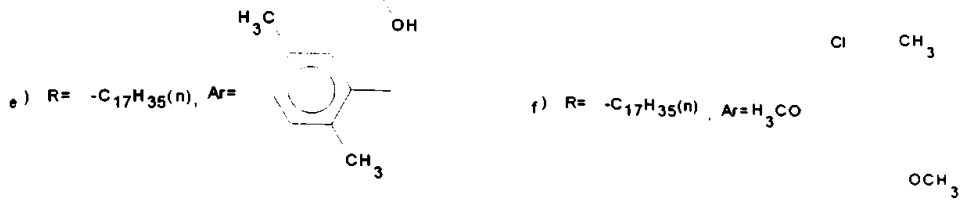
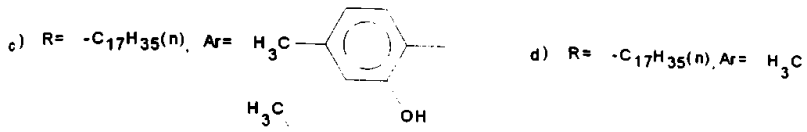
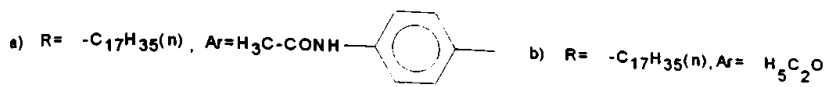


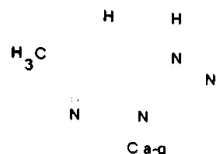
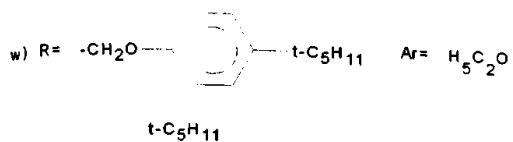
1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-alchilsuccinimido)anilino-4-arilazo-5-pirazolona

- a) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = (H_5C_2)_2N$  b) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = H_3C-C(=O)NH$
- c) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = H_5C_2O$ d) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = (H_5C_2)_2N$
- e) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = H_3C$ f) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = H_3C$
- g) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar =$  h) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = HO$ 
- i) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = H_3C$ j) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar =$
- k) $R=CH=CH-C_{16}H_{33}$ $Ar = H_3CO$ l) $R = n-C_{18}H_{37}$ $Ar = H_3C-C(=O)NH$

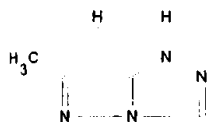


1-(2,4,6-Triclorofenil)-3-(2-cloro-5-acilamino)anilino-4-arilazo-5-pirazolona

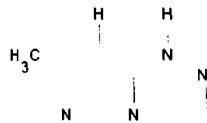




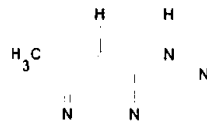
1H-3-alkil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol

 C_6H_{13} Ca

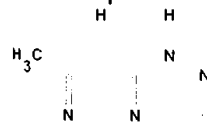
1H-3-hexil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol

 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ Cb

1H-3-alkil-6-undecil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol

 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ Cc

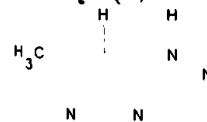
1H-3-heptadecil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol

 CH_2CH_2 NO_2 Cd

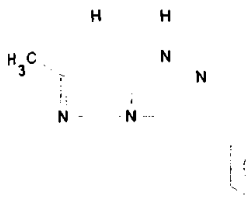
1H-3-[2-(4-nitrofenil)etil]-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol

 $(\text{CH}_2)_3\text{O}$ $\text{t-C}_5\text{H}_{11}$ Ce

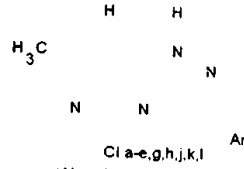
1H-3-[3-(2,4-di-t-pentil-fenoksi)-propil]-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol

 CHO $\text{t-C}_5\text{H}_{11}$ Cf

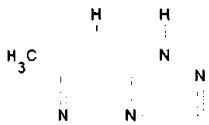
1H-3-[1-etil-1-(2,4-di-t-pentil-fenoksi)-metil]-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



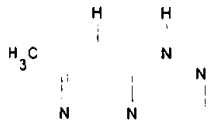
1H-3-fenil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



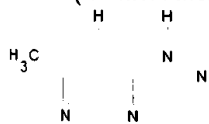
1H-3-aril-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



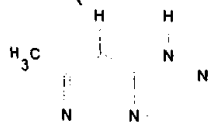
1H-3-fenil-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



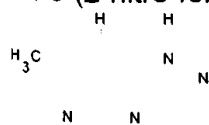
1H-3-(4-dimetilamino-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



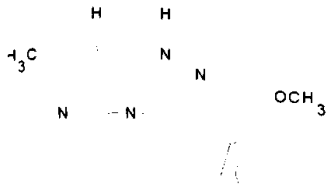
1H-3-(4-nitro-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



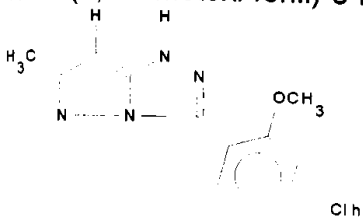
1H-3-(2-nitro-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



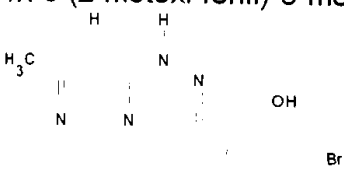
1H-3-(2-cloro-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



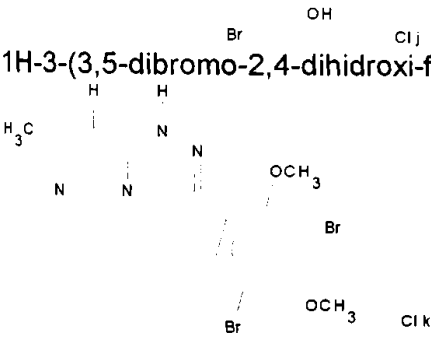
1H-3-(2,4-dimetoxi-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



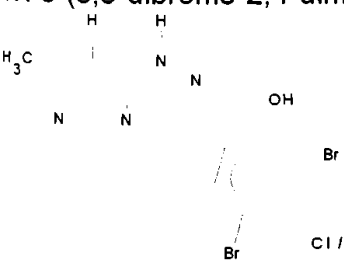
1H-3-(2-metoxi-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



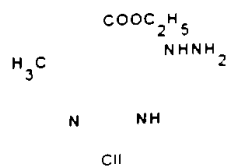
1H-3-(3,5-dibromo-2,4-dihidroxi-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



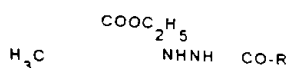
1H-3-(3,5-dibromo-2,4-dimetoxi-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



1H-3-(3,5-dibromo-2-hidroxi-fenil)-6-metil-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-pirazol

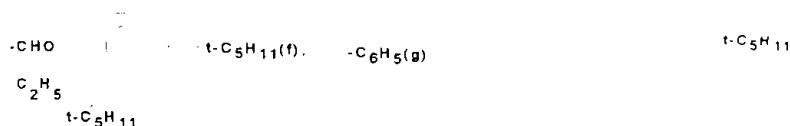


N NH

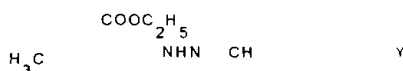
CIII a-g

1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-acilhidrazino-pirazol

R = -C₆H₁₃(a), -C₁₁H₂₃(b), -C₁₇H₃₅(c), -CH₂CH₂ NO₂(d), -(CH₂)₃O t-C₅H₁₁(e)



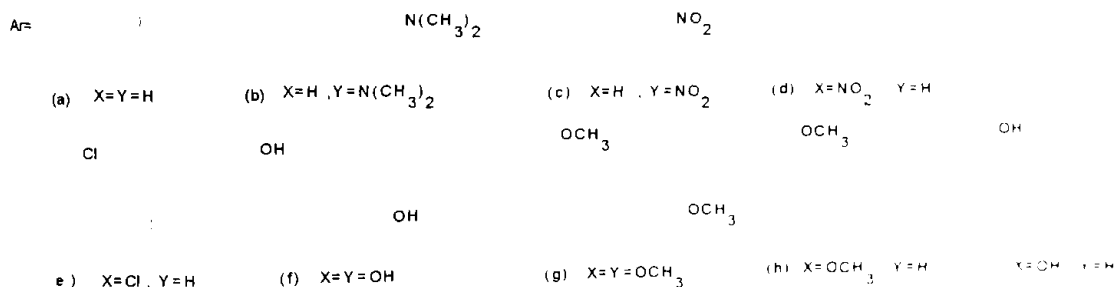
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-hexanoilhidrazino-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-undecanoilhidrazino-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-heptadecanoilhidrazino-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(β-4-nitrofenil)propionilhidrazino-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-[γ-(2,4-di-t-pentilfenoksi)butiroil]hidrazino-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-[α-etil-α-(2,4-di-t-pentilfenoksi)acetil]hidrazino-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzoilhidrazino-pirazol



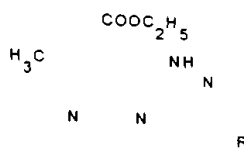
N NH X

CIV a-i

1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-arilidenhidrazono-pirazol

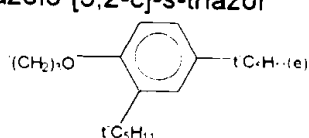
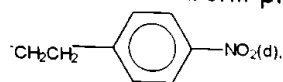
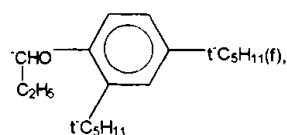
NO₂

- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(4-N,N-dimetilamino)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(4-nitro)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(2-nitro)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(2-cloro)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(2,4-dihidroxi)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(2,4-dimetoksi)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(2-metoksi)benzilidenhidrazono-pirazol
- 1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-(2-hidroxi)benzilidenhidrazono-pirazol

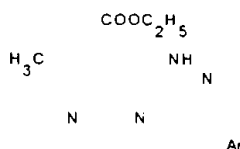


CV a-g
1H-3-alkil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol

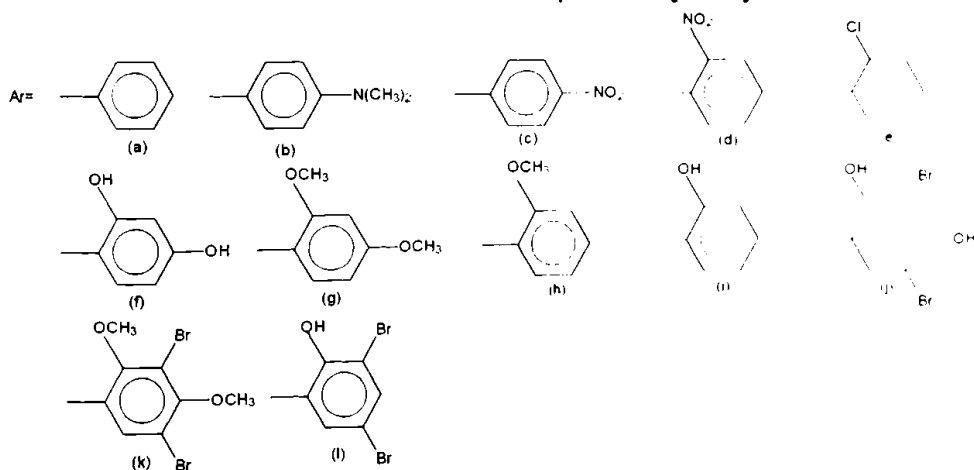
R = C_6H_{13} (a), $C_{11}H_{23}$ (b), $C_{17}H_{35}$ (c),



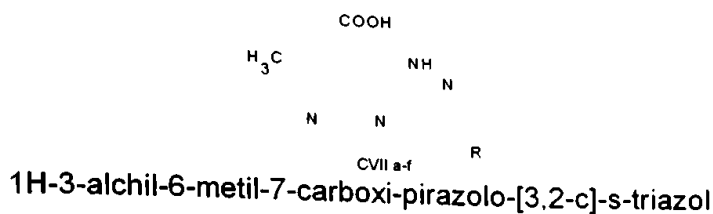
- 1H-3-hexil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-undecil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-heptadecil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(β -4-nitrofenil)etil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-[3-(2,4-di-t-pentilfenoksi)]propil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-[1-etil-1-(2,4-di-t-pentilfenoksi)]metil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol



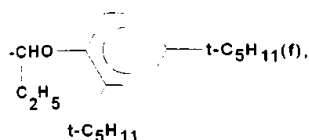
CVI a-l
1H-3-aryl-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol



- 1H-3-fenil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(4-N,N-dimetilamino)fenil-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(4-nitrofenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(2-nitrofenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(2-clorofenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(2,4-dihidroksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(2,4-dimetoksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(2-metoksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(2-hidroksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(3,5-dibromo-2,4-dihidroksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(3,5-dibromo-2,4-dimetoksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(3,5-dibromo-2-hidroksifenil)-6-metil-7-etoxicarbonil-pirazo-[3,2-c]-s-triazol

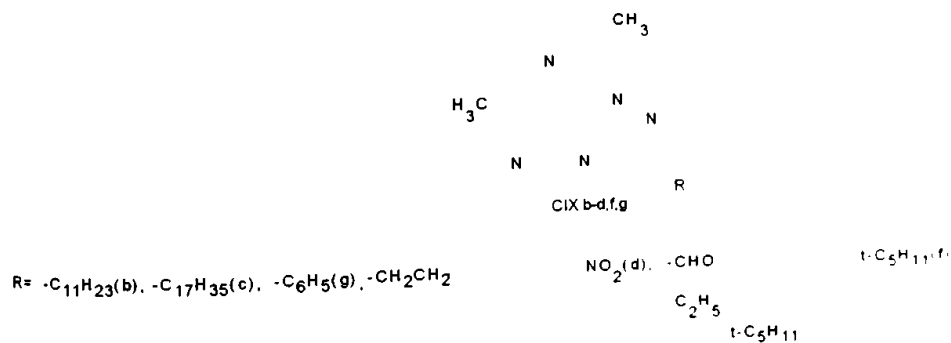
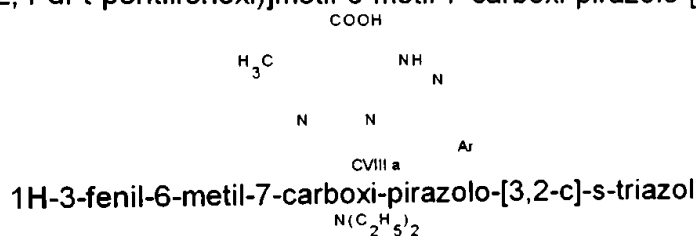


R= -C₆H₁₃(a), -C₁₁H₂₃(b), -C₁₇H₃₅(c), -CH₂CH₂ NO₂(d), -(CH₂)₃O t-C₅H₁₁(e)



t-C₅H₁₁

- 1H-3-hexil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-undecil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-heptadecil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-(β-4-nitrofenil)etil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-[3-(2,4-di-t-pentilfenoksi)]propil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol
- 1H-3-[1-etil-1-(2,4-di-t-pentilfenoksi)]metil-6-metil-7-carboxi-pirazolo-[3,2-c]-s-triazol



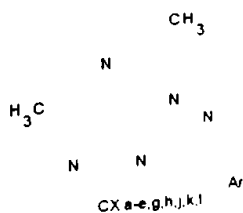
R= -C₁₁H₂₃(b), -C₁₇H₃₅(c), -C₆H₅(g), -CH₂CH₂

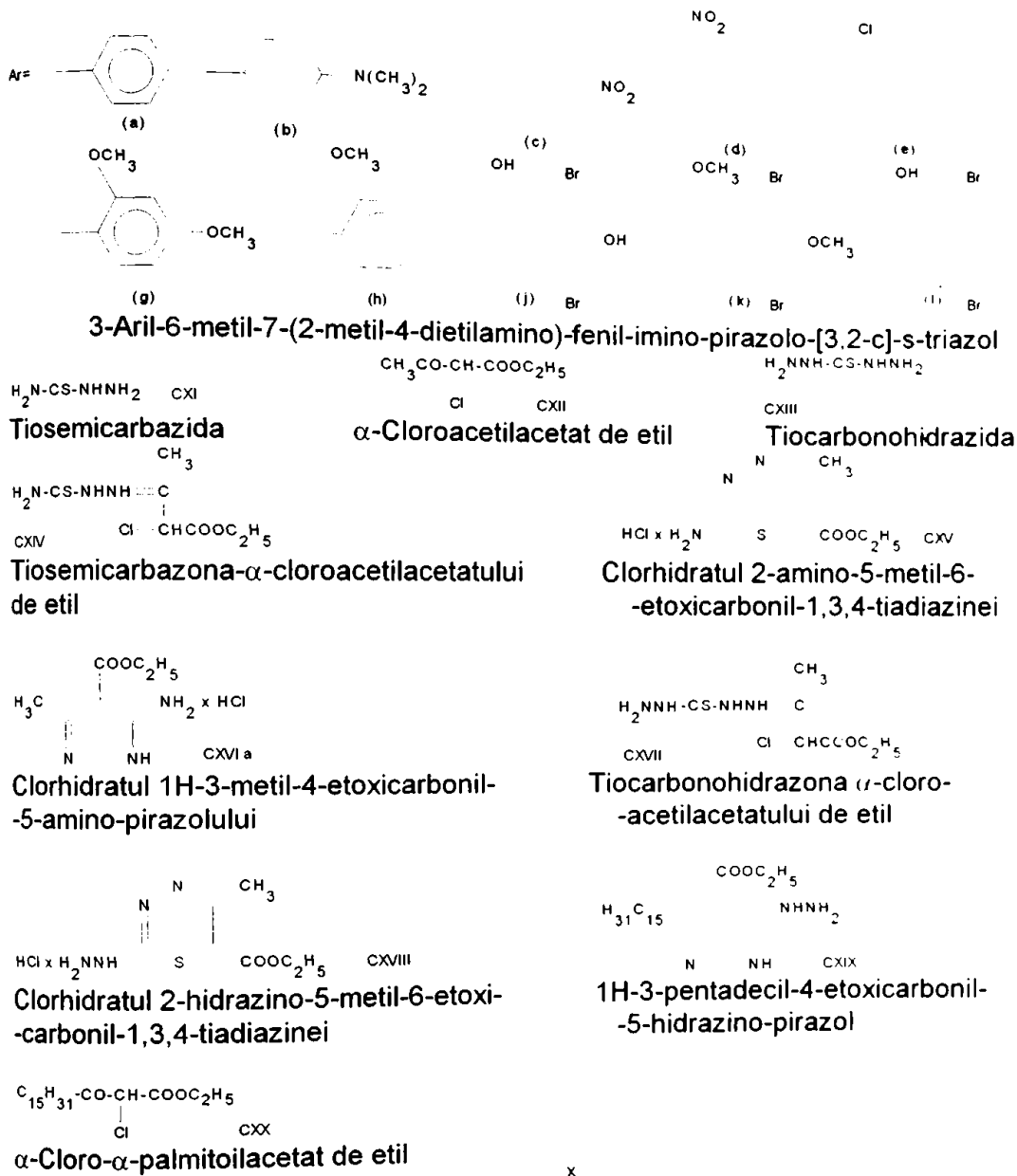
NO₂(d), -CHO

t-C₅H₁₁, f

C₂H₅

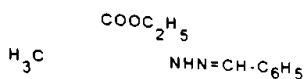
t-C₅H₁₁



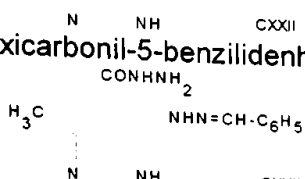


Benzaldehide substituie

- | | |
|--|--------------------------------|
| a) X=Y=H | Benzaldehida |
| b) X=H, Y=N(CH ₃) ₂ | 4-N,N-Dimetilaminobenzaldehida |
| c) X=H, Y=NO ₂ | 4-Nitrobenzaldehida |
| d) X=NO ₂ , Y=H | 2-Nitrobenzaldehida |
| e) X=Cl, Y=H | 2-Clorobenzaldehida |
| f) X=Y=OH | 2,4-Dihidroxibenzaldehida |
| g) X=Y=OCH ₃ | 2,4-Dimetoxibenzaldehida |
| h) X=OCH ₃ , Y=H | 2-Metoxibenzaldehida |
| i) X=OH, Y=H | 2-Hidroxibenzaldehida |



1H-3-metil-4-etoxicarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol CXXII



1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-benzilidenhidrazono-pirazol CXXIII



1H-3-metil-4-hidrazinocarbonil-5-hidrazino-pirazol CXXIV



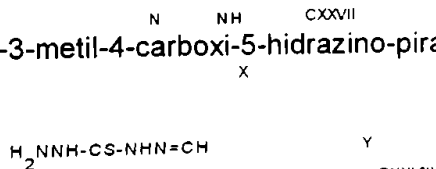
1H-3-metil-4-(β-benzilidenhidrazonocarbonil)-5-benzilidenhidrazono-pirazol CXXV



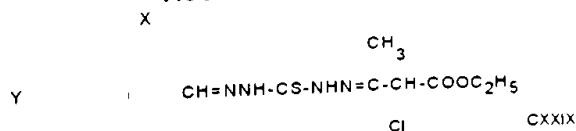
1H-3-metil-4-carboxi-5-benzilidenhidrazono-pirazol CXXVI



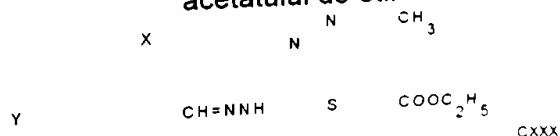
1H-3-metil-4-carboxi-5-hidrazino-pirazol CXXVII



Tiocarbonhidrazone



Tiocarbonhidrazone asimetrice ale benzalidelor substituite si ale α-cloroacetil - acetatului de etil



4-Metil-5-etoxicarbonil-2-amilidenhidrazono-1,3,4-tiadiazine

7. BIBLIOGRAFIE

- [1] Glafkides, P., Chimie photographique, Ed. Photo-cinema Paul Montel, Paris, 1965.
- [2] Bailey, J. ; Williams, J.A., The photographic color development process; in Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publication New York 1960
- [3] Mess, C.E.K., James, T.H., The Theory of the Photographic Process; 4th ed. MacMillan Publishing Co. Inc., New York, 1975
- [4] Arriau, J., Deschamps, J., Parmentier, P., *Tetrahedron* 1972, 28, 5755
- [5]*** Brit. Pat. 811.679 (Agfa 1959) ; *Chem. Abstr.* 1960, 54, P137a
- [6] Pelz, W., Burgardt, L., Wahl, O., (Agfa 1958) Ger. Pat. 1.029.229 ; *Chem. Abstr.* 1960, 54, P15042b,
- [7]*** Jp. Pat. 57.144.547 (Fuji Photo Film Co. 1981); *Chem. Abstr.* 1983, 99, P222294g
- [8]*** Pat. 634.669 (Gevaert Photo 1963) ; *Chem. Abstr.* 1965, 62, P 681d
- [9] McBrossen, C.F., Vittum, P.W., Weissberger A., (Eastman Kodak Co. 1959); U.S. Pat. 2.875.057 ; *Chem. Abstr.* 1960, 54, P3022h
- [10] Jaeken, J., Jansseune, R.L., (Gevaert Photo 1958) ; Belg. Pat. 565.654 ; *Chem. Abstr.* 1961, 55, P24335h
- [11] Jaeken, J., H.de Cat, A., Thiers, R.J., (Gevaert Photo Co. 1956); Brit. Pat. 873.144 ; *Chem. Abstr.* 1962, 56, P4904e
- [12] Van Paucke, Raphael, K., Baeyens, F.C., (Agfa-Gevaert 1973); Ger. Pat. 2.415.869 *Chem. Abstr.* 1975, 82, P9981w
- [13] Immo, B., Lowski, D., (Agfa-Gevaert 1973); Ger. Pat. 2.329.587; *Chem. Abstr.* 1975, 82, P162984u
- [14] Fujimatsu, W., Sato, S., Tamotsu, K., Shigemasa, I., Takaya, E., (Konishiroku Photo Industry Co. Ltd. 1973); Ger. Pat. 2.433.812 ; *Chem. Abstr.* 1975, 83, P155710u
- [15] Sugizaki, A., Okumura, A., Arai, A., (Fuji Photo Film Co. 1973); Jpn. Pat. 74.102.663; *Chem. Abstr.* 1975, 83, P.27949s
- [16] Furutachi, N., Minoru, Y., Nakamura, K., (Fuji Photo Film Co. 1976); U.S. Pat. 3.960.570
- [17] Atsuaki, A., Keisuke, S., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1976); U.S. Pat. 3.936.303
- [18] Ryosuke, S., Y., Matura, K., (Konishiroku Photo Industry Co. 1974); Ger. Pat. 2.526.481
- [19] Barr, C.R., Williams, J., Whitmore, K.E., (Eastman Kodak Co. 1966); U.S. Pat. 3.277.155
- [20] *** FIAT Final Report No. 943
- [21] Porter, H.D., Weissberger, A., Gregory, A.W., (Eastman Kodak Co 1948) U.S. Pat. 2.439.098 ; *Chem. Abstr.* 1948, 42, P.4081d
- [22] Porter, H.D., Weissberger, A., (Eastman Kodak Co. 1948); Brit. Pat. 599.919; *Chem. Abstr.* 1948, 42, P.7182b
- [23] Gregory, A.W., (Eastman Kodak Co. 1949); U.S. Pat. 2.472.581; *Chem. Abstr.* 1949, 43, P6930d
- [24] Weissberger, A., Vittum, P.W., (Eastman Kodak Co. 1950); U.S. Pat. 2.511.231; *Chem. Abstr.* 1951, 45, P7899d
- [25] Loria, A., Weissberger, A., Vittum, P.W., (Eastman Kodak Co. 1952); U.S. Pat. 2.600.788; *Chem. Abstr.* 1952, 46, P8554h
- [26] Jennen, J.J., (Gevaert Photo Prod. Co. 1952); U.S. Pat. 2.619.419; *Chem. Abstr.* 1953, 47, P3735g
- [27] Jennen, J.J., (Gevaert Photo Prod. Co. 1954); U.S. Pat. 2.672.417; *Chem. Abstr.* 1954, 48, P9849a
- [28] Itano, K., *J. Pharm. Soc. Japan* 1954, 74, 726; *Chem. Abstr.* 1956, 48, 11627a

- [29] Graham, B., (Eastman Kodak 1955); U.S. Pat. 2.710.871;
Chem. Abstr. 1955,49 ,P12167
- [30] Greenfalgh, G.W., (Imperial Chem. Ind. Co. 1958); U.S. Pat. 2.463.544;
Chem. Abstr. 1958,52 ,P1821d
- [31] Kunimine, N., Itano, K., (Konishiroku Photo Ind. Co. Ltd. 1957);
Jap. Pat. 7.039; *Chem. Abstr.* 1958,52 ,P10782g
- [32] Ferniak, G., Loria, A., (Eastman Kodak Co. 1959); U.S. Pat. 2.865.748;
Chem. Abstr. 1959,53 ,P5934a
- [33] Ferniak, G., Loria, A., (Eastman Kodak Co. 1959); U.S. Pat. 2.865.751;
Chem. Abstr. 1959,53 ,P7839d
- [34] Loria, A., Rekow, A., (Eastman Kodak Co. 1960); U.S. Pat. 2.933.391;
Chem. Abstr. 1960,54 ,P22118g
- [35] Weissberger, A., Porter, H.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1944,66,1849
- [36] Brown, H., Graham, B., Vittum, P.W., Weissberger, A., *J. Am. Chem. Soc.* 1951,73, 919
- [37] Smith, W.F. Jr., *J. Phys. Chem.* 1964,68,1501
- [38] Arriau, J., Deschamps, J., Parmetier, P., *Tetrahedron* 1972,28,5739
- [39] Weissberger, A., (Eastman Kodak Co. 1953); U.S. Pat. 2.618.641;
Chem. Abstr. 1953,47 ,P2073b
- [40] Kunimine, W., *J. Soc. Sci. Photo (Jap)* 1951,14,37-43; *Chem. Abstr.* 1953,47,3155
- [41] Sawdey, G.W., (Eastman Kodak Co. 1953); U.S. Pat. 2.632.702 ;
Chem. Abstr. 1953,47 ,P6291d
- [42] Greenhalgh, C.W., (Imperial Chem. Ind. Co. 1960); Brit. Pat. 830.797;
Chem. Abstr. 1961,55 ,P189d
- [43] Greenhalgh, C.W., (Ilford Co 1962); Brit. Pat. 890.305
Chem. Abstr. 1962,57 ,P15297b
- [44] Tuite, R.J., (Eastman Kodak Co. 1963); Ger. Pat. 1.176.478;
Chem. Abstr. 1965,62 ,P1777g
- [45] *** (Ilford Ltd. 1965) Neth. Appl. 6.413.277; *Chem. Abstr.* 1965,63 ,P13463c
- [46] *** (Ferrania Societa per Azioni 1964) Belg. Pat. 666.407 ;
Chem. Abstr. 1966,65 ,P7325a
- [47] Maggiulli, C.A., Paine, R.E., (Eastman Kodak Co. 1966); U.S. Pat. 3.254.108;
Chem. Abstr. 1966,65 ,P7331a
- [48] Kunitz, F.W., Schulte, W., Pelz, W., Nittel, F., (Agfa-Gevaert 1967);
Belg. Pat. 711.705; *Chem. Abstr.* 1969,71 ,P51244f
- [49] Poucke, V., (Agfa-Gevaert 1970); Ger. Pat. 1.930.337 ;
Chem. Abstr. 1970,72 ,P122952u
- [50] Poucke, V., (Agfa-Gevaert 1970); Ger. Pat. 1.931.058 ;
Chem. Abstr. 1970,73 ,P4969e
- [51] Salminen, W., (Eastman Kodak Co. 1971); Fr. Pat. 2.005.297;
Chem. Abstr. 1971,74 ,P36919y
- [52] Koichi, I., Sato, S., Tamatsu, K., (Konishiroku Photo Co 1974); Jap. Pat. 74.123.033;
Chem. Abstr. 1975,83 ,P35650c
- [53] Sakamoto, K., Motoaki, T., Hanzawa, T., Kasai, K., (Konishiroku Photo Co 1969);
Ger. Pat. 2.043.271 in *Chem. Abstr.* 74 (1971) P.118360y
- [54] Sato H., Daijiro N., Takahashi T., (Fuji Photo Film Co 1970)
Ger. Pat. 2.160.167; *Chem. Abstr.* 1972,77 ,P101595t
- [55] Nishimura, T., Yamada, M., Amano, H., Yasushi, O., (Fuji Photo Film Co. 1973);
Ger. Pat. 2.417.867; *Chem. Abstr.* 1975,82 ,P24345k

- [56] Ooishi, Y., Yamada, M., Hiroyuki, A., (Fuji Photo Film Co. 1974);
Ger. Pat. 2.420.066; *Chem. Abstr.* 1975,82,P162977u
- [57] *** (Agfa-Gevaert Co. 1971) Fr. Pat. 2.015.649; *Chem. Abstr.* 1971,75,P50429r
- [58] Meyer, E. H., (Agfa-Gevaert Co. 1973); Ger. Pat. 2.300.221;
Chem. Abstr. 1975,82 ,P599237
- [59] Meyer, E. H., Glokner, H., Kueffner, K., (Agfa-Gevaert Co. 1974);
Ger. Pat. 2.325.461; *Chem. Abstr.* 1975,82,P162980q
- [60] Kunitz, F., (Agfa-Gevaert Co. 1973); Ger. Pat. 2.336.498;
Chem. Abstr. 1975,83 ,P139822b
- [61] Arai, A., Tanaka, M., Brit. Pat. 1.553.346 (Fuji Photo Film Co. 1970)
- [62] Arai, A., Tanaka, M., Makoto, U., Fr. Pat. 2.227.560 (Fuji Photo Film Co. 1969)
- [63] Tanaka, M., Kozo, A., Fr. Pat. 2.206.529 (Fuji Photo Film Co. 1969)
- [64] Masuda, K., Miyagi, K., Nakaya, N., U.S. Pat. 3.684.614 (Konishiroku Photo Co. 1967)
- [65] Koepke, G., Pelz, W., (Agfa-Gevaert Co. 1962); Ger. Pat. 1.130.287;
Chem. Abstr. 1962,57, P15294a
- [66] Coraluppi, E., (Ferrania 1969); U.S. Pat. 3.486.894;
Chem. Abstr. 1970,72 ,P122947w
- [67] Poucke, V., (Agfa-Gevaert 1971); Ger. Pat. 2.035.725;
Chem. Abstr. 1972,76,P147252m
- [68] Poucke, V., (Agfa-Gevaert 1972); Ger. Pat. 2.064.304;
Chem. Abstr. 1972,77 ,P166175a
- [69] Wosley, J. M., (Imperial Chem. Ind. 1958); Brit. Pat. 729.505;
Chem. Abstr. 1959,53,P4987b
- [70] MacDonald, E., Wosley, J. M., Brit. Pat. 875.470 (Imperial Chem. Ind. 1958);
Chem. Abstr. 1962,56 ,P3599g
- [71] Jennen J. J., (Agfa-Gevaert 1954); U.S. Pat. 2.673.801;
Chem. Abstr. 1954,48 ,P9850c
- [72] Pelz, W., (Agfa-Gevaert 1959); Ger. Pat. 1.070.030; *Chem. Abstr.* 1961,55,P23139a
- [73] Pelz, W., (Agfa-Gevaert 1961); Belg. Pat. 621.241; *Chem. Abstr.* 1963,59 ,P7535a
- [74] Menzel, K. H., Puetter, M., (Agfa-Gevaert 1963); Belg. Pat. 643.802;
Chem. Abstr. 1965,63,P4440e
- [75] Fujiwara, M., Yasushi, K., (Konishiroku Photo Co. 1970); Jpn. Pat. 7.110.068;
Chem. Abstr. 1971,75,P 22490k
- [76] Makoto, I., Okumura, A., Yoshimasa, A., (Fuji Photo Film 1971); Ger. Pat. 2.156.111;
Chem. Abstr. 1972,77 ,P101610u
- [77] Bailey, J., (Eastman Kodak Co. 1970); Ger. Pat. 1.810.464;
Chem. Abstr. 1970,72,P37738j
- [78] Bailey, J., (Eastman Kodak Co. 1976); Brit. Pat. 1.458.377;
Chem. Abstr. 1977,87,P39488m
- [79] Helling, G., Wolff, E., (Agfa- Gevaert 1987); Ger. Pat. 3.608.744;
Chem. Abstr. 1988,108 ,P46807v
- [80] Sugita, H., Tsuda, Y., Keiji, I., (Konishiroku Photo Co. 1984); U.S. Pat. 4.581.326
- [81] *** (Konishiroku Photo Co. 1981) Jpn. Pat. 58.111.035;
Chem. Abstr. 1983,99 ,P166954h
- [82] Furutaki, N., Masakazu, M., Hirose, T., (Fuji Photo Film Co. 1985); U.S. Pat. 4.594.313
- [83] Koyakata, N., (Fuji Photo Film Co. Ltd. 1987); Jpn. Pat. 62.186.262;
Chem. Abstr. 1988,108 ,P140671t
- [84] Fujiwara, M., Yasushi, K., (Konishiroku Photo Co. 1986); U.S. Pat. 4.752.561

- [85] Oya, Y., Nonaka, Y., Ihinichi, D., Hattori, T., (Konishiroku Photo Co. 1986); Jpn. Pat. 62.177.539; *Chem. Abstr.* 1988, 108, P10417a
- [86] *** (Fuji Photo Film Co 1974); Ger. Pat. 2.536.191
- [87] Atsuaki, A., Keisuke, S., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1977); U.S. Pat. 4.241.168
- [88] *** (Minnesota Mining Co. 1981); U.S. Pat. 4.262.087
- [89] Yashushi, O., Minoru, Y., Kanagawa, A., (Fuji Photo Film Co. 1974); Ger. Pat. 2.510.538
- [90] *** (Eastman Kodak Co. 1960); Belg. Pat. 591.444; *Chem. Abstr.* 1961, 55, P10160b
- [91] Furutachi, N., Masakazu, M., Hirose, T., (Fuji Photo Film Co. 1984); U.S. Pat. 4.595.650
- [92] Shigeo, C., Okayama, K., (Konishiroku Photo Co 1987); Jpn. Pat. 62.136.652; *Chem. Abstr.* 1988, 108, P29334w
- [93] Mitsui, A., Nakamura, K., (Fuji Photo Film Co. 1983); Ger. Pat. 3.212.854; *Chem. Abstr.* 1983, 99, P30702s
- [94] Furutachi, N., Nakamura, K., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1975); U.S. Pat. 4.032.346
- [95] Ishikawa, T., Morigaki, M., Nakamura, T., (Fuji Photo Film Co. 1983); U.S. Pat. 4.383.027; *Chem. Abstr.* 1983, 99, P222319u
- [96] Atsuaki, A., Keisuke, S., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1975); U.S. Pat. 4.040.835
- [97] Keisuke, S., Minoru, Y., Atsuaki, A., (Fuji Photo Film Co. 1973); Ger. Pat. 2.424.467
- [98] Furutachi, N., Atsuaki, A., Atsuaki, A., (Fuji Photo Film Co. 1974); Ger. Pat. 2.542.651
- [99] Atsuaki, A., Nakamura, K., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1975); U.S. Pat. 4.040.836
- [100] Atsuaki, A., Minoru, Y., Keisuke, S., (Fuji Photo Film Co. 1976); Ger. Pat. 2.528.605
- [101] Atsuaki, A., Keisuke, S., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1980); U.S. Pat. 4.237.217
- [102] Whitmore, K.E., Barr, C.R., Williams, J., (Eastman Kodak Co. 1972); U.S. Pat. 3.701.783
- [103] Sugita, H., Tsuda, Y., Keiji, I., (Konishiroku Photo Co. 1981); U.S. Pat. 4.359.100
- [104] Khiji, S., Sakanoue, K., Kobayashi, M., (Fuji Photo Film Co. 1984); U.S. Pat. 4.477.563
- [105] Sawdey, G.W., (Eastman Kodak Co. 1971); U.S. Pat. 3.617.291
- [106] *** (Fuji Photo Film Co. 1976); Ger. Pat. 2.527.652
- [107] Iwasa, Y., Ishimaru, S., (Fuji Photo Film Co. 1984); U.S. Pat. 4.524.130
- [108] Sugita, H., Tsuda, Y., Keiji, I., (Konishiroku Photo Co. 1983); U.S. Pat. 4.434.225
- [109] Uemura, M., Kenichi, K., Nakaya, S., (Konishiroku Photo Co. 1982); U.S. Pat. 4.421.845
- [110] Ryosuke, S., Hotta, Y., Matsuura, K., (Konishiroku Photo Co. 1981); U.S. Pat. 4.409.323
- [111] "DIR-Couplers"; Simpozion Konishiroku Photo Co., Hachioji, Tokyo, 1987
- [112] Vittum, P.W., Sawdey, G.W., *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 1533
- [113] Greenhalgh, C., (Ilford 1970); Brit. Pat. 1.157.504; *Chem. Abstr.* 1970, 72, P112811h
- [114] *** (Konishiroku Photo Co. 1969); Fr. Pat. 1.558.164; *Chem. Abstr.* 1970, 72, P95297a
- [115] Graham, B., (Eastman Kodak Co. 1954); U.S. Pat. 2.694.703; *Chem. Abstr.* 1955, 49, P3706h
- [116] Saunders, D.G., Knott, B.E., (Eastman Kodak Co. 1961); U.S. Pat. 3.005.712; *Chem. Abstr.* 1962, 56, P6130b
- [117] *** (Ilford Ltd 1965); Neth. Appl. 6.413.276; *Chem. Abstr.* 1965, 63, P13462b
- [118] Rigobert, O., Gerrit, P., Pueschel, W., Pelz, W., (Agfa_Gevaert 1969); Belg. Pat. 712.086; *Chem. Abstr.* 1969, 71, P51246b
- [119] Beavers, L.E., (Eastman Kodak Co. 1961); U.S. Pat. 2.983.608; *Chem. Abstr.* 1961, 55, P21925i
- [120] Atsuaki, A., Minoru, Y., Keisuke, S., (Fuji Photo Film Co. 1974); Ger. Pat. 2.643.955
- [121] Lohmann, I., Guenter, R., (Agfa-Gevaert 1983); Ger. Pat. 3.136.293; *Chem. Abstr.* 1983, 99, P46001y

- [122] Greenhalgh, C.W., (Imperial Chem. Ind. 1961); Brit. Pat. 858.482;
Chem. Abstr. 1961,55 ,P17318f
- [123] Salminen, I.F., Barr, C.R., Loria, A., (Eastman Kodak Co. 1959); U.S. Pat. 2.895.826;
Chem. Abstr. 1960,54 ,P5301h
- [124] Ohayashi, K., Okumura, M., Shigeo, C., Kaoru, O., (Konica Co. 1987);
Jpn. Pat. 62.237.449; *Chem. Abstr.* 1988,108 ,P213811a
- [125] Kazuhiro, K., Shigeharu, K., Masao, I., (Konica Co. 1987);
Jpn. Pat. 62.255.946; *Chem. Abstr.* 1988,108 ,P229512q
- [126] Yasuo, T., Ryosuke, S., (Konishiroku Photo Co. 1983);
Eur. Pat. 73.145; *Chem. Abstr.* 1983,99 ,P46002z
- [127] *** (Konishiroku Photo Co. Ltd. 1983); Jpn. Pat. 5.833.248;
Chem. Abstr. 1983,99 ,P61679u
- [128] *** (Fuji Photo Film Co. Ltd. 1983); Jpn. Pat. 5.898.731;
Chem. Abstr. 1983,99 ,P131292p
- [129] Monbaliu, M.J., Van Meerbeeck, P.L., (Agfa-Gevaert 1987); Eur. Pat. 226.664;
Chem. Abstr. 1988,108 ,P46755b
- [130] Fumio, H., Toshihiko, Y., (Konishiroku Photo Co. 1987); Jpn. Pat. 62.168.138 ;
Chem. Abstr. 1988,108 ,P46810r
- [131] Vittum, P.W., Weissberger, A., (Eastman Kodak Co. 1960); Ger. Pat. 1.096.196 ;
Chem. Abstr. 1962,56 ,P568b
- [132] Van Poucke, R.K., H. de Cat, A., Verbrugghe, M.H., (Gevaert Photo 1960);
Ger. Pat. 1.109.522 ; *Chem. Abstr.* 1962,56 ,P8884g
- [133] Coles, R.F., Schulze, H., (Gen. Aniline Film Co. 1961); U.S. Pat. 2.993.791;
Chem. Abstr. 1961,55 ,P25559e
- [134] *** (Gen. Aniline Film Corp. 1960); Brit. Pat. 852.922;
Chem. Abstr. 1961,55 ,P14137b
- [135] H. de Cat, A., Tavernier, B.H., (Gevaert Photo-Production 1960);
Brit. Pat. 831.731; *Chem. Abstr.* 1961,55 ,P1250b
- [136] Fumio, H., (Konishiroku Photo Co. Ltd. 1982); Ger. Pat. 3.209.995;
Chem. Abstr. 1983,99 ,P13901p
- [137] *** (Konishiroku Photo Ind. Co. 1983); Jpn. Pat. 58.134.635;
Chem. Abstr. 1983,99 ,P222312m
- [138] a) *** (Kodak Co. 1959); Belg. Pat. 582.876; *Chem. Abstr.* 1960,54 ,P13918e
b) *** (Kodak Co. 1959); Belg. Pat. 578.470; *Chem. Abstr.* 1960,54 ,P10615a
c) Whitmore, K.E., Mader, P.M., Brit. Pat. 840.731 (Kodak Photo Co. 1960);
Chem. Abstr. 1961,55 ,P21925d
- [139] Küffner, K., Meier, E., Boie, I., Stark, H., (Agfa-Gevaert 1980); U.S. Pat. 4.204.867
- [140] Barr, C.R., Williams, J., Whitmore, K.E., (Eastman Kodak Co. 1966);
U.S. Pat. 3.227.554
- [141] Murin, B., Perutz, W., Püschel, W., (Agfa-Gevaert 1974); U.S. Pat. 3.876.428
- [142] a) Fujiwara, M., Takaya, E., Satoh, R., (Konishiroku Photo Co. 1975);
U.S. Pat. 4.010.035
b) Fujiwara, M., Endo, T., Kikuchi, S., Satoh, R., (Konishiroku Photo Co. 1975);
U.S. Pat. 4.063.950
c) Odenwälder, H., Püschel, W., Ranz, e., (Agfa-Gevaert 1978); U.S. Pat. 4.088.491
d) Toshihiko, Y., Fumio, H., (Konishiroku Photo Ind. Co. 1987);
Jpn. Pat. 62.168.139; *Chem. Abstr.* 1988,108 ,P85281p
- [143] a) Fujiwara, M., Takaya, E., Satoh, R., (Konishiroku Photo Co. 1975);
U.S. Pat. 3.928.041

- b) Fujiwara, M., Endo, T., Satoh, R., Togoashi, H., (Konishiroku Photo Co. 1972);
Ger. Pat. 2.362.752
- c) Marx, P., Heb, H., Rigobert, O., Püschel, W., (Agfa-Gevaert 1967);
U.S. Pat. 3.632.345
- d) Kikuchi, S., Satoh, R., Endo, T., Kato, K., (Konishiroku Photo Co. 1976);
U.S. Pat. 4.049.455
- e) Mäder, M., Rigobert, O., Marx, P., (Agfa-Gevaert 1975); U.S. Pat. 3.869.291
- f) Webb, T.C., Brentwood, R.R., (Ciba-Geigy 1980); U.S. Pat. 4.226.934
- g) Yagihara, H., Mitsuga, T., Hirose, T., Aono, T., (Fuji Photo Film Co. 1977);
U.S. Pat. 4.121.934
- [144] Yagihara, H., Mitsuga, T., Hirose, T., Aono, T., Masukawa, T.,
(Fuji Photo Film Co. 1977); U.S. Pat. 4.187.110
- [145] Fujiwara, H., Endo, T., Satoh, R., (Konishiroku Photo Co. 1973); U.S. Pat. 3.958.993
- [146] Odenwälder, H., Vetter, H., Püschel, W., Ranz, E., (Agfa-Gevaert 1975);
U.S. Pat. 4.250.252
- [147] Kozaburo, Y., Yasushi, I., (Fuji Photo Film Co. 1987); Jpn. Pat. 62.205.346;
Chem. Abstr. 1988, 109, P14595d
- [148] Vâlceanu, R., Bercean, V., Schimdt, W., (Azomureş S.A. 1992); Ro. Pat. 103154
- [149] Bercean, V., *A XXXII-a Sesiune de Comunicări Stiințifice Rm. Vâlcea* 1996
- [150] Bercean, V., Birău, M., Nuțiu, M., *Zilele Academice Timișene*, Ediția V,
Timișoara 1997
- [151] Bercean, V.; Nuțiu, M., *Zilele Academice Timișene*, Ediția V, Timișoara 1997
- [152] Tong, L.K.J., Glesmann, M.C., *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 592
- [153] Tong, L.K.J., "Mechanism of Dye Formation and Related Reactions",
Mees, C.E.K. Editor, în "The Theory of the Photographic Process",
4-th. ed.; MacMillan Publishing Co., New York, 1975
- [154] Fodor, L., Bercean, V., (C.I.C. Azomureş 1981); Ro. Pat. 83812
- [155] Pollak, A., Tisler, M., *Tetrahedron*, 1966, 22, 2073
- [156] Weissberger, A., Porter, H.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1942, 64, 2133
- [157] Porter, H.D., (Eastman Kodak Co. 1948); Brit. Pat. 599.919;
Chem. Abstr. 1948, 42, P7182b
- [158] Weissberger, A., Porter, H.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1843
- [159] Weissberger, A., (Eastman Kodak Co. 1951); U.S. Pat. 2.511.231;
Chem. Abstr. 1951, 45, P7899d
- [160] Loria, A., (Eastman Kodak Co. 1952); U.S. Pat. 2.600.788;
Chem. Abstr. 1952, 46, P8554b
- [161] Poucke, V., (Agfa-Gevaert 1972); U.S. Pat. 2.032.171;
Chem. Abstr. 1972, 76, P106429b
- [162] Jennen, J.J., (Gevaert 1953); U.S. Pat. 2.619.419; *Chem. Abstr.* 1953, 47, P3735g
- [163] Itano, K., *J. Pharm. Sci. Jap.* 1954, 74, 726; *Chem. Abstr.* 1955, 49, 11627
- [164] Graham, B., (Eastman Kodak Co. 1955); U.S. Pat. 2.710.871;
Chem. Abstr. 1955, 49, P12167
- [165] Loria, A., Ferniak, G., (Eastman Kodak Co. 1959); U.S. Pat. 2.865.748;
Chem. Abstr. 1959, 53, P5934a
- [166] Loria, A., Ferniak, G., (Eastman Kodak Co. 1959); U.S. Pat. 2.865.751;
Chem. Abstr. 1959, 53, P7839d
- [167] Nelson, D.G., Roger, R., Newlands, L.R., *Chem. Rev.* 1970, 156
- [168] Bărbulescu, E., Bărbulescu, N., Greff, C., "Reacții ale compușilor organici"
Ed. tehnică, București 1972

- [169] Salminen, I. F., Weissberger, A., (Eastman Kodak Co. 1954); U.S. Pat. 2.694.703; *Chem. Abstr.* 1955,49 ,P3704f
- [170] Graham, B., (Eastman Kodak Co. 1955); U.S. 2.694.703; *Chem. Abstr.* 1955,49 ,P3706h
- [171] Rigobert, O., Pueschel, W., Pelz, W., (Agfa-Gevaert 1968); Belg. Pat. 712.086; *Chem. Abstr.* 1969,71 ,P5124h
- [172] Takatoshi, I., Takeshi, H., Koyakata, N., (Fuji PhotoFilm Co. 1985); Jpn. Pat. 6.291.950; *Chem. Abstr.* 1988,108 ,P29321q
- [173] Poucke, V., (Agfa-Gevaert 1972); U.S. Pat. 3.615.505; *Chem. Abstr.* 1972,76 ,P40239k
- [174] Shigeo, C., Keiji, O., Mitsuhiro, O., Onodera, K., (Konica Co. 1987); Jpn. Pat. 62.242.939; *Chem. Abstr.* 1988,108 ,P229491g
- [175] Mann, G., Nilde, H., Labus, S., *J. für Prak. Chem.* 1979, 31, 495
- [176] *** (Eastman Kodak Co. 1961); U.S. Pat. 3.006.759
- [177] Golțev, A. N., Levkoev, I. I., *Ref. Zh. Khim.* 19 zh 293
- [178] Fujiwara, H., Satoh, R., Endo, T., (Konishiroku Photo Co. 1978); Fr. Pat. 1.558.164
- [179] Loria, A., Weissberger, A., Vittuum, P. W., (Eastman Kodak Co. 1961); U.S. Pat. 3.005.712
- [180] Yagihara, H., Mitsuga, T., Hirose, T., (Fuji Photo Film Co. 1975); Ger. Pat. 2.643.965
- [181] *** (Ferrania 1969); U.S. Pat. 3.476.564
- [182] a) Arai, A., Tanaka, M., Minoru, M., (Fuji Photo Film Co. 1973); Fr. Pat. 2.206.529
b) Arai, A., Tanaka, M., Minoru, M., (Fuji Photo Film Co. 1973); Fr. Pat. 2.206.530
- [183] Furutachi, N., Nakamura, K., Minoru, Y., (Fuji Photo Film Co. 1976); U.S. Pat. 3.960.571
- [184] Ishikawa, T., Morigaki, M., Nakamura, T., (Fuji Photo Film Co. 1979); U.S. Pat. 3.935.015
- [185] Pelz, W., Helling, G., Wolff, E., (Agfa-Gevaert 1976); U.S. Pat. 3.973.979
- [186] Pouche, V., Koepke, G., Pelz, W., (Agfa-Gevaert 1969); U.S. Pat. 3.470.191
- [187] Satoshi, N., (Konishiroku Photo Ind. Co. 1987); Jpn. Pat. 6.270.847 ; *Chem. Abstr.* 1988,108 ,P13833x
- [188] Mitsugu, T., Atsuo, A., (Fuji Photo Film Co. 1975); Jpn. Pat. 7.536.458; *Chem. Abstr.* 1976,84 ,P32607d
- [189] Bercean, V., Trombitaş, I. Nagy, P., (C.I.C. Azomureş 1983); Ro. Pat. 87.643
- [190] Küffner, K., Meier, E., Glockner, H., (Agfa-Gevaert 1972); Ger. Pat. 2.042.921
- [191] *** (Agfa-Gevaert 1971); Fr. 2.015.649; *Chem. Abstr.* 1971,75 ,P50429r
- [192] Ernst, M., Küffner, K., Glockner, H., Nittel, F., Schulte, W., (Agfa-Gevaert 1972); Ger. Pat. 2.042.922; *Chem. Abstr.* 1972,77 ,P36422t
- [193] Cataldo, A., Maggiulli, M., Paine, R. E., (Eastman Kodak Co. 1967); Fr. Pat. 1.469.360; *Chem. Abstr.* 1967,67 ,P91688c
- [194] *** Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie; Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Band 9, S. 906
- [195] Arai, A., Tanaka, M., (Fuji Photo Film Co. 1975); Ger. Pat. 2.451.602; *Chem. Abstr.* 1975,83 ,P97287y
- [196] Arai, A., Tanaka, M., (Fuji Photo Film Co. 1975); Ger. Pat. 2.459.123; *Chem. Abstr.* 1975,83 ,P131335z
- [197] Weissberger, A., Porter, H. D., *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 732
- [198] Minoru, K., (Konishiroku Photo Co. 1970); Brit. Pat. 1.241.069; *Chem. Abstr.* 1972,76 ,P87183c
- [199] *** (Minnesota Mining Co. 1978); Ger. Pat. 2.813.522

- [200] *** (Konishiroku Photo Ind. Co. 1983); Jpn. Pat. 58.108.534;
Chem. Abstr. 1983, 99, P222307p
- [201] *** (Eastman Kodak Co. 1975); U.S. Pat. 3.982.946
- [202] Bailey, J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 1977, 18, 2047
- [203] *** (Konishiroku Photo Co. 1983); Jp. Pat. 60.55.343; *Chem. Abstr.* 1985, 103, P62462f
- [204] Kaneko, Y., Kadokura, K., (Konishiroku Photo Co. 1986); Jp. Pat. 61.241.754;
Chem. Abstr. 1987, 106, P186319w
- [205] Wada, Y., Fumio, I., Uchida, T., (Konishiroku Photo Co. 1986); Jp. Pat. 61.156.048;
Chem. Abstr. 1987, 107, P15447c
- [206] Nakayama, N., Kawakatsu, I., Kaoru, M., (Konishiroku Photo Co. 1986);
Jp. Pat. 61.120.153; *Chem. Abstr.* 1987, 106, P25696b
- [207] Nakayama, N., Kawakatsu, Katsunori, K., (Konishiroku Photo Co. 1984);
Jp. Pat. 61.144.647; *Chem. Abstr.* 1987, 106, P41543e
- [208] Uchida, T., Wada, H., Fumio, I., Matsubara, Y., (Konishiroku Photo Co. 1986);
Jp. Pat. 61.159.646; *Chem. Abstr.* 1987, 106, P93562e
- [209] Nakayama, N., Kawakatsu, S., Katoh, K., (Konishiroku Photo Co. 1986); E.P. 182.617
- [210] Notta, Y., (Konishiroku Photo Co. 1986); Jp. Pat. 61.205.936;
Chem. Abstr. 1987, 107, P31098v
- [211] Kida, S., Yashimoto, S., Masuda, K., (Konishiroku Photo Co. 1987); E.P. 207.794
- [212] Kawakatsu, S., Miyagi, K., Nakayama, N., (Konishiroku Photo Co. 1985); E.P. 137.722
- [213] Katsunori, K., Kawakatsu, S., (Konishiroku Photo Co. 1986); U.S. Pat. 4.581.326
- [214] Nishijima, T., Onodera, K., (Konishiroku Photo Co. 1988); U.S. Pat. 4.752.561
- [215] Nakayama, N., Katsunori, K., Wada, I., (Konishiroku Photo Co. 1984); E.P. 0.182.617
- [216] Bukland, P.R., Leyshon, L.J., (Eastman Kodak Co. 1986); E.P. 0.200.354
- [217] Nakayama, N., Katsunori, K., (Konishiroku Photo Co. 1985); E.P. 0.143.570
- [218] *** (Konica Co. 1992); Jp. Pat. 04.242.248; *Chem. Abstr.* 1992, 118, P112906m
- [219] *** (Fuji Photo Film Co. 1990); Jp. Pat. 04.204.645;
Chem. Abstr. 1993, 118, P136089y
- [220] *** (Konica Co. 1991); Jp. Pat. 04.269.744; *Chem. Abstr.* 1993, 118, P179896b
- [221] *** (Konica Co. 1990); Jp. Pat. 04.223.462; *Chem. Abstr.* 1993, 118, P90737c
- [222] a) Gehlen, H., Drohla, R., *Archiv der Pharmazie.* 1970, 303.709
b) Essassi, E.M., Lavergne, J.P., Viallefont, P., *J. Het. Chem.*, 1975, 12.661
c) Claramount, R.M., Fabrega, J.M., Elguero, J., *J. Het. Chem.*, 1974, 11(5).661
- [223] Barrett, M.P., (Eastman Kodak Co. 1992); E.P. 0.509.311 A1
- [224] Masuda, K., Miyagi, K., Kasunori, K., (Konishiroku Photo Co. 1985); E.P. 0.145.342
- [225] Makoto, U., Kozo, A., (Fuji Photo Film Co. 1985); E.P. 0.162.328
- [226] a) Hajime, W., (Konishiroku Photo Co. 1986); Jp. Pat. 62.195.336;
Chem. Abstr. 1988, 109, P109408d
b) Wada, H., Fumio, I., (Konishiroku Photo Co. 1987); Jp. Pat. 62.195.569;
Chem. Abstr. 1988, 109, P231008u
c) Wada, H., Fumio, I., (Konishiroku Photo Co. 1986); Jp. Pat. 62.195.367;
Chem. Abstr. 1988, 109, P231006s
d) Wada, H., Fumio, I., (Konica Co. 1986); Jp. Pat. 62.228.066;
Chem. Abstr. 1988, 109, P190409e
- [227] Bayer, H., Wolter, G., *Chem. Ber.* 1956, 89, 1652
- [228] Bayer, H., Wolter, G., *Chem. Ber.* 1956, 89, 2250
- [229] Beilstein, K., *Ann.* 1879, 196, 214
- [230] Chattaway, F.D., Irving, H., *J. Chem. Soc.*, 1933, 142
- [231] Sanielevici, H., Urseanu, F., Floru, L., *Coloristica.* 1969, 244

- [232] Orloff, H. D., Napolitano, J. P., U.S. Pat. 2.675.409 (1954);
Chem. Abstr. 1955, 49, P1791g
- [233] Fodor, L., Bercean, V., (C.I.C. Azomureş 1981); Ro. Pat. 77118
- [234] Werner, F., Mannes, K., Trescher, V., (Bayer A.G. 1983); Ger. Pat. 3.200.069
- [235] Chattaway, F. D., Irving, H., *J. Chem. Soc.*, 1931, 1740
- [236] ***Houben-Weyl Methoden den Organischen Chemie; Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1967, Band 10/2, S. 190
- [237] ***Houben-Weyl Methoden den Organischen Chemie; Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1954, Band 7, S. 29
- [238] Bandel, G., Pasztory, E., (Hoechst A.G. 1964); Ger. Pat. 1.180.375
- [239] Huisgen, R., Lux, R., *Chem. Ber.* 1960, 93, 540
- [240] Fodor, L., Bercean, V., (C.I.C. Azomureş 1981); Ro. Pat. 77055
- [241] *** (Eastman Kodak Co. 1962); U.S. Pat. 3.062.653
- [242] Fodor, L., Bercean, V., (C.I.C. Azomureş 1981); Ro. Pat. 77537
- [243] Fodor, L., Bercean, V., Paul, C., Csupor, E., (C.I.C. Azomureş 1984); Ro. Pat. 83812
- [244] Nagy, P., (C.I.C. Azomureş); Metodă nepublicată
- [245] Masakuni, I., Toshikito, Y., (Konishiroku Photo Co. 1970); Ger. Pat. 2.004.983
- [246] Mikio, S., Ishikawa, H., (Konishiroku Photo Co. 1974); Ger. Pat. 2.526.481;
Chem. Abstr. 1976, 85, P200518s
- [247] Bercean, V., (C.I.C. Azomureş 1984); Ro. Pat. 87524
- [248] Bercean, V., Rezultate nepublicate
- [249] Zhangjue, C., Yancui, G., Caihua, L., C.N. Pat. 85.100.334;
Chem. Abstr. 1987, 107, P77792v
- [250] (Konishiroku Photo Co. 1977); Jp. Pat. 76.124.430;
Chem. Abstr. 1977, 86, P197907f
- [251] *** (Konishiroku Photo Co. 1975); Ger. Pat. 2.607.040
- [252] Bercean, V., (C.I.C. Azomureş 1985); Ro. Pat. 89679
- [253] Arai, A., Tanaka, M., (Fuji Photo Film Co. 1975); Ger. Pat. 2.644.538;
- [254] Kofron, W. G., Wideman, L. G., *J. Org. Chem.* 1972, 37(4), 555
- [255] Mehta, S. U., Wargund, K. S., *J. Univ. Bombay* 1942, 11(3), 134;
Chem. Abstr. 1943, 37, 611¹
- [256] Merijan, A., Grosser, F., (Gen. Aniline & Film Co. 1966); Fr. Pat. 1.450.075;
Chem. Abstr. 1967, 67, P73148f
- [257] Evans, W., Griffiths, W. L., (Gen. Aniline & Film Co. 1969); Ger. Pat. 1.939.973;
Chem. Abstr. 1970, 72, P91673x
- [258] Bercean, V., Fodor, L., (C.I.C. Azomureş 1986); Ro. Pat. 89680
- [259] Fittig, Schirmacher, *Ann.* 304, 306; Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie Verlag v. Julius Springer, Berlin 1920, Band II, S. 711
- [260] Schwenk, E., Papa, D., *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 3626
- [261] *** (Konishiroku Photo Co.); Ger. Pat. 2.415.132
- [262] Floru, L., Langfeld, H. W., Tărăbăşanu-Mihăilă, C.,
"Coloranți azoici" Ed. tehnică, Bucureşti 1981
- [263] Pizey, J. S., "Synthetic Reagents", v. 3, John Wiley & Sons Inc., New York 1977
- [264] Humphries, J. E., Evans, R., *J. Chem. Soc.* 1925, 1304
- [265] Bercean, V., Băilă, M., Csunderlik, C., Comunicare la a-XXI-a Sesiune de Comunicări Stiințifice, Călimănești-Căciulata, 25-27 oct. 1995
- [266] Smith, P. A. S., "The Chemistry of Organic Nitrogen compounds",
W.A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam, 1965, vol. II, p. 153
New York 1966, vol. II, p. 153

- [267] Sandström, J., *Acta Chem. Scand.*, **1962**, *16*, 2395
- [268] Bercean, V., Comunicare la a-XXI-a Sesiune de Comunicări Stiințifice, Călimănești-Căciulata, 25-27 oct. 1995
- [269] Bercean, V., Birău, M., Csunderlik, C., Comunicare la a-XXII-a Sesiune de Comunicări Stiințifice, Olănești-Vâlcea, 23-25 oct. 1996
- [270] Bercean, V., Birău, M., Csunderlik, C., *Bull. Inst. "Politehnica" Timișoara* **1998**, *43* (sub tipar)
- [271] Scott, F. L., Buttler, R. N., *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1202
- [272] Bercean, V., Birău, M., Csunderlik, C., Comunicare la Sesiunea Stiințifică a Facultății de Științe a Universității din Oradea 1997
- [273] Bercean, V., Birău, M., Csunderlik, C., Comunicare la a-XXIII-a Sesiune de Comunicări Stiințifice, Căciulata-Vâlcea, 8-10 oct. 1997
- [274] Bower, D. J., Doyle, F. P., *J. Chem. Soc.* **1957**, 727
- [275] Heilbron, I., Bunbury, H. M., (Editors), "Dictionary of Organic Compounds" London 1949, Izdatelstvo Inostranii Literaturi, Moskva 1949
- [276] Bercean, V., Saxon, A., (Centrul de Chimie Timișoara 1989), Ro. Pat. 104.557
- [277] Kikumasa, S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **1969**, *42*, 2600
- [278] Walter, C., *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1127
- [279] ****"Organicum" Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București 1982
- [280] ***Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1952, Band 8, S. 877
- [281] Audrieth, L. F., Scott, E. S., *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 733