

Synthesis and Characterization of Some New 2-Hydroxy-N-(3-Trifluoromethyl-Phenyl)-Benzamide Derivatives

IOANA M.C. IENASCU¹, ALFA X. LUPEA^{1*}, IULIANA M. POPESCU², STEFAN Th. TOMAS³, ALINA D. ZAMFIR^{4,5}

¹ Politehnica" University, Faculty of Industrial Chemistry and Environment Engineering, Department of Organic Chemistry, 2 Pătrășcanie Street, Victoriei, 300006, Timisoara, Romania

² Banat's Agricultural Science University, Faculty of Agriculture, Department of Chemistry and Biochemistry, 119 Calea Aradului, 300645, Timisoara, Romania

³ "Politehnica" University, Faculty of Applied Chemistry and Material Sciences, Department of Organic Technology and Macromolecular Compounds, 149 Calea Victoriei, 71101, Bucharest, Romania

⁴ Mass Spectrometry Laboratory, National Institute for Research and Development in Electrochemistry and Condensed Matter, 1 Plautius Andronescu, 300224, Timișoara, Romania

⁵ "Aurel Vlaicu" University of Arad, 77 Revoluției Blvd., 310130, Arad, Romania

In the reaction between 2-hydroxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide and chloro-acetic acid ethyl ester, [2-(3-trifluoromethyl-phenylcarbamoyl)-phenoxy]-acetic acid ethyl ester was obtained. The ethyl ester was condensed with hydrazine giving 2-hydrazinocarbonylmethoxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide. This hydrazide is considered the key intermediate for the synthesis of new compounds. So, in the reaction between hydrazide and chloro-substituted benzaldehydes hydrazones were obtained. In order to establish their structures, all new synthesized compounds were analyzed by modern physico-chemical methods (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS).

Keywords: 2-hydroxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide derivatives, ethyl esters, hydrazides, hydrazones, salicylanilide-O-substituted

Searching for novel biological active compounds with a better and more selective effect and lower toxicity remains a challenge for the pharmaceutical chemistry.

Salicylanilides and O-substituted salicylanilides are a class of compounds with a broad spectrum of biological activity [1,2], including the antimicrobial effect against a number of yeast and filamentous fungi [3-9].

Salicylamide-O-acetic hydrazide and its hydrazones obtained with substituted benzaldehydes show anti-inflammatory and analgesic activity superior to salicylamide itself and lower ulcerogenic activity [10,11].

In order to attain such active compounds, some *ortho*-substituted phenoxyalkanoic acids and their derivatives were synthesized and characterized [12,13].

The target of this work was to synthesize some novel compounds with *o*-hydroxibenzamidic structure, derivatives with potential antibacterial and antifungal activity, and their full characterization using physico-chemical methods.

Experimental part

Reagents: ethyl chloroacetate (Aldrich, for synthesis); hydrazinium monohydrate ($N_2H_4 \cdot H_2O$) (Merck, for synthesis); 4-chlorobenzaldehyde, 2-chlorobenzaldehyde (Merck, for synthesis); 2-hydroxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide [9]; Solvents: absolute ethanol, ethyl-methylketone, dimethylformamide (Merck, analytical purity).

Melting points were determined with a Böetius Carl-Zeiss Jena apparatus. IR spectra in KBr pellets were recorded on a Jaskow FT/IR-430 apparatus and NMR spectra were recorded on "Bruker Avance DRX 400" instrument. Mass spectra were recorded on a high capacity ion trap, HCT Ultra PTM instrument (Bruker, Daltonics, Bremen), interfaced to a PC running the CompassTM 1.2. integrated software package, which includes the HystarTM 3.2.37 module for instrument controlling and spectrum acquisition, Esquire ControlTM 6.1.512 and Data AnalysisTM

3.4.179 modules for storing the ion chromatograms and processing the MS data.

The obtaining pathways of the synthesized compounds are presented in figure 1.

1. *Synthesis of the ethyl ester 1* [14]. A mixture of 0.015 mol 2-hydroxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide obtained and purified according to reference 9, and 0.015 mol anhydrous potassium carbonate was refluxed in 80 mL ethyl-methylketone. Ethyl chloroacetate (0.015 mol) was added dropwise. The optimum molar ratio was amide:ester:K₂CO₃ = 1:1:1. The mixture was stirred and heated on a steam bath for 5 h. After cooling at room temperature, the mixture was poured into water, and whirled intensively. The organic phase was separated and dried over MgSO₄. After filtration and evaporation of the solvent in vacuum, the ester was crystallized. The solid ester was recrystallized from ethanol.

2. *Synthesis of the hydrazide 2* [10]. A mixture of [2-(3-trifluoromethyl-phenylcarbamoyl)-phenoxy]-acetic acid ethyl ester (0.01 mol) and hydrazine hydrate (4.5 mL) was refluxed in 30 mL ethanol for 3 h. The reaction mixture was cooled and the separated solid was filtered, then recrystallized from ethanol.

3. *Synthesis of the hydrazones 3,4* [10]. To a solution of 0.003 mol hydrazide in 30 mL ethanol, 0.003 mol of an appropriate benzaldehyde were added. The reaction mixture was refluxed for 5 h. The solid, obtained after cooling, was filtered off, washed with water and recrystallized from dimethylformamide.

Results and discussions

The synthesized compounds, presented in Table 1, are white crystalline substances (needles or prisms) and were obtained with yields ranged between 83-96%.

Yields, uncorrected melting points and spectral data of these compounds are presented in table 2.

The experimental results suggest that the 2-hydroxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide derivatives were readily separated and gave pure compounds.

* Tel.: 0256 / 404217; email: alfaxenialupea@yahoo.com

Table 1
THE SYNTHESIZED COMPOUNDS

| Comp. no. | Compound name | R' | Molecular formula/ Weight |
|-----------|--|------|--|
| 1 | [2-(3-Trifluoromethyl-phenylcarbamoyl)-phenoxy]-acetic acid ethyl ester | - | C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₄ 367.10 |
| 2 | 2-Hydrazinocarbonylmethoxy-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide | - | C ₁₆ H ₁₄ F ₃ N ₃ O ₃ 353.10 |
| 3 | 2-(4-Chloro-benzylidene-hydrazinocarbonylmethoxy)-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide | 4-Cl | C ₂₃ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₃ 475.09 |
| 4 | 2-(2-Chloro-benzylidene-hydrazinocarbonylmethoxy)-N-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide | 2-Cl | C ₂₃ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₃ 475.09 |

Table 2
CHARACTERIZATION OF THE SYNTHESIZED COMPOUNDS

| Comp. no. | Yield (%) | M.p. (°C) | Spectral data |
|-----------|-----------|-----------|---|
| 1 | 83 | 105- | <p>IR v(cm⁻¹): 3328i, 3058s, 1757i, 1666i, 1600m, 1550i, 1494m, 1456s,</p> <p>1436s, 1392s, 1286m, 1226i, 1170i, 1122i, 1095m, 1070m, 1020s,</p> <p>783s, 756m, 709s;</p> <p>¹H-NMR [δ(ppm)]: 1.23 (t, 3H, COOCH₂CH₃); 4.24 (q, 2H, COOCH₂CH₃); 5.00 (s, 2H, OCH₂CO); 7.18 (s-t, 2H, H₃, H₅); 7.47 (d, 1H, H₁₀); 7.56 (tsc, 1H, H₁₁); 7.62 (t, 1H, H₄); 7.90 (dsc, 1H, H₁₂); 8.03 (d, 1H, H₆); 8.32 (s, 1H, H₈); 10.68 (s, 1H, CONH);</p> <p>(+)MS¹ (m/z): 390.1 ([M+Na]⁺); 368.1 ([M+H]⁺);</p> <p>(+)MSⁿ (m/z): 368.1; 238.9; 224.9; 206.9; 179.0; 151.0; 121.1;</p> |
| | | 106 | <p>IR v(cm⁻¹): 3340m,l, 3288m,l, 3058s,l, 1662i, 1600m, 1558m, 1494m,</p> <p>1448s, 1340i, 1288m, 1228m, 1166m, 1093s, 1072s, 1053s, 794s,</p> <p>750m, 698s;</p> <p>¹H-NMR [δ(ppm)]: 4.44 (s, 2H, NH-NH₂); 4.81 (s, 2H, OCH₂CO); 7.18 (s-t, 2H, H₃, H₅); 7.47 (d, 1H, H₁₀); 7.56 (tsc, 1H, H₁₁); 7.62 (t, 1H, H₄); 7.90 (dsc, 1H, H₁₂); 8.03 (d, 1H, H₆); 8.32 (s, 1H, H₈); 9.08, 9.51 (2 isomers: cis, trans) (s, 1H, CONH-NH₂); 11.03, 11.59 (2 isomers: cis, trans) (s, 1H, CONH-Ar);</p> <p>¹³C-NMR [δ(ppm)]: 66.77 (OCH₂CO); 113.86 (C₃); 115.72 (C₈); 119.87 (C₁); 121.81 (CF₃); 123.35 (C₁₀); 124.04 (C₅); 125.48 (C₁₂); 129.65 (C₆); 129.93 (C₁₁); 130.67 (C₉); 132.91 (C₄); 139.81 (C₇); 155.26 (C₂); 164.35 (CONH-Ar); 167.14 (CONHNH₂);</p> <p>(+)MS¹ (m/z): 354.1 ([M+H]⁺);</p> <p>(+)MSⁿ (m/z): 354.1; 282.0; 210.9 192.9; 165.0; 121.1;</p> |
| 2 | 96 | 166- | |
| | | 168 | |

| | | | |
|---|----|------|--|
| 3 | 84 | 229- | IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3296m, 3217s,l, 1705i, 1645i, 1600s, 1550m, 1487m, |
| | | 230 | 1434m, 1340i, 1272m, 1234m, 1180m, 1163m, 1114m, 1066s, 867s, 755m, 736s, 698s, 677s, 628s, 513s, 457s; |
| 4 | 86 | 188- | ¹H-NMR [$\delta(\text{ppm})$]: 4.97 (s, 2H, OCH_2CO); 7.20 (t, 1H, H_5); 7.39 (d, 1H, H_3); 7.46 (d, 1H, H_{10}); 7.53 (d, 2H, $\text{H}_{15}, \text{H}_{17}$); 7.61 (t, 2H, $\text{H}_{11}, \text{H}_4$); 7.82 (d, 2H, $\text{H}_{14}, \text{H}_{18}$); 8.05 (d, 2H, $\text{H}_6, \text{H}_{12}$); 8.41 (s, 1H, H_8); 8.71 (s, 1H, -N=CH-); 10.91, 11.29 (2 isomers: cis, trans) (s, 1H, CONH-Ar); 12.03 (s, 1H, CONH-N=CH-); |
| | | 191 | ¹³C-NMR [$\delta(\text{ppm})$]: 66.53 (OCH_2CO); 114.07 (C_3); 116.12 (C_8); 119.81 (C_1); 121.65 (CF_3); 122.76 (C_{10}); 123.52 (C_5); 125.47 (C_{12}); 128.81 ($\text{C}_{15}, \text{C}_{17}$); 129.02 (C_6); 129.81 (C_{11}); 129.95 (C_{13}); 131.32 (C_{14}); 132.67 (C_{18}); 133.57 (C_9); 134.58 (C_4); 139.84 (C_7); 143.66 (C_{16}); 146.68 (-N=CH-); 155.76 (C_2); 163.40 (CONH-Ar); 169.73 (CONHNH=CH-); |
| 4 | 86 | 188- | (+)MS ¹ (m/z): 498.2 ([M+Na] ⁺); 476.1 ([M+H] ⁺); |
| | | 191 | (+)MS ⁿ (m/z): 476.1; 333.1; 315.0; 287.0; |

IR spectral data of the ethyl ester show the presence of an ether bond between phenolic hydroxyl and alkyl α -C atom of the ester by signals at 1226 cm^{-1} ($\nu^{\text{as}}\text{COC}$ aromatic) and 1122 cm^{-1} ($\nu^{\text{as}}\text{COC}$ alifatic). The carbonyl group of the ester ($\nu\text{C=O}$) appears at 1757 cm^{-1} , but in the IR spectra of the hydrazide this band is missing, proving the conversion of the ester into hydrazide. The signals corresponding to

the vibrations of the amidic and hydrazidic group appear between 3290 - 3360 cm^{-1} (νNH) and 1660 - 1710 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$).

The obtained compounds were also analyzed by ¹H-NMR in DMSO and ¹³C-NMR in CCl₄. In order to facilitate the NMR data interpretation, in figure 2, the numbering of the aromatic rings is presented. The ¹H-NMR shifts of ethyl

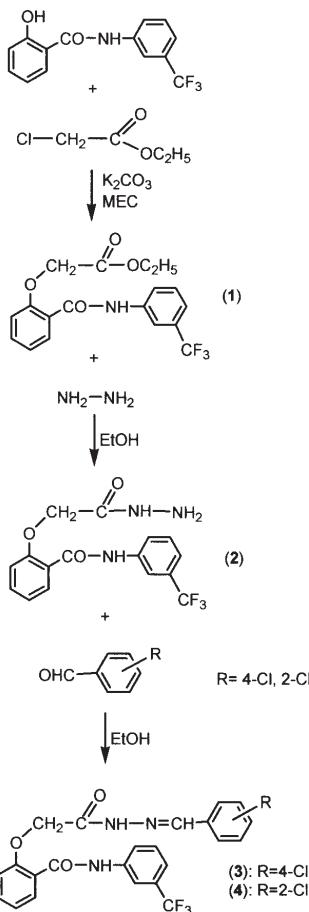


Fig. 1. The obtaining pathways of the synthesized compounds

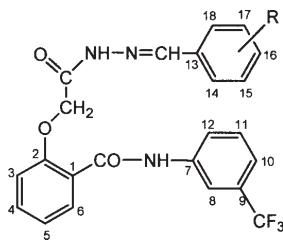


Fig. 2. Numbering of the aromatic rings

group from ester appear between 1.2-4.3 ppm, that of the amidic group between 10.6-11.6 ppm, that of hydrazidic group, from both, hydrazides and hydrazones, between 9.0-12.2 ppm, and that of iminic group between 8.7-8.9 ppm. The ¹³C-NMR signals corresponding to both carbons from the hydrazidic and amidic groups appear between 163-170 ppm and those for the aromatic carbons between 113-156 ppm.

In order to obtain a full characterization of the synthesized compounds, MS analysis, using positive electrospray ionization (+ESI) technique, was performed. The compounds were dissolved in pure methanol, and both, +MS¹ and tandem mass spectra +MSⁿ (n=2-6), were acquired. The MS¹ revealed the presence only of the peaks corresponding to the protonated and/or sodiated molecular ions: [M+H]⁺ and [M+Na]⁺, whereas the fragmentation spectra clearly proved their structure.

Conclusions

A number of 4 novel 2-hydroxy-*N*-(3-trifluoromethyl-phenyl)-benzamide derivatives were synthesized using

adapted literature methods and their characterization by spectral methods was performed.

The 1:1 molar ratio for the reagents in the synthesis of hydrazones gave good yields (>83%) after the final purification.

The employed analytical methods confirm the identity and structure of all investigated compounds.

References

- MATYK, J., WAISSE, K., DRAZKOVA, K., KUNES, J., KLIMENSOVA, V., PALAT, K.J.R., KAUSTOVA, J., Farmaco., **60**, No. 5, 2005, p. 399
- WAISSE, K., MATYK, J., DIVISOVA, H., HUSAKOVA, P., KUNES, J., KLIMENSOVA, V., KAUSTOVA, J., MOLLMANN, U., DAHSE, H.M., MIKO, M., Arch Pharm., **339**, No. 11, 2006, p. 616
- ZAWADOWSKA, I., Acta Polon. Pharma., **20**, No. 1, 1963, p. 25
- LUPEA, A.X., RO 98000, (Cl⁴: E04, B1/72), March 23, 1989
- WAISSE, K., BURES, O., HOLY, P., KUNES, J., OSWALD, R., JIRASKOVA, L., POUR, M., KLIMESOVA, V., KUBICOVA, L., KAUSTOVA, J., Arch. Pharm. Med. Chem., **336**, 2003, p. 53.
- WAISSE, K., PESINA, M., BURES, O., HOLY, P., POUR, M., KUNES, J., KLIMESOVA, V., BUCHTA, V., KUBANOVA, P., KAUSTOVA, J., Arch. Pharm. Med. Chem., **336**, 2003, p. 322.
- KUBANOVA, P., BUCHTA, V., PERINA, M., WAISSE, K., POUR, M., Folia Microbiol., **48**, No. 3, 2003, p. 346
- WAISSE, K., PESINA, M., KLIMESOVA, V., KAUSTOVA, J., Collect. Czech. Chem. Commun., **68**, 2003, p. 1275
- LUPEA, A.X., TĂRĂBĂ^aANU, C., PĂDURE, M., Rev. Chim. (Bucure^oti), **54**, Nr. 9, 2003, p. 752
- FAHMY, H.H., EL-ERAKY, W., Arch. Pharm. Res., **24**, No. 3, 2001, p. 171
- FAHMY, H.H., SOLIMAN G.A., Arch. Pharm. Res., **24**, 2001, p. 180
- LUPEA, A.X., POPESCU, I., TĂRĂBĂ^aANU, C., IENA^aCU, I., BADEA, V., J. Serb. Chem. Soc., **71**, No. 12, 2006, p. 1247
- LUPEA, A.X., POPESCU, I., TĂRĂBĂ^aANU, C., IENA^aCU, I., PĂDURE, M., Rev. Roum. Chem., **51**, No. 6, 2006, p. 517
- KWIENCIEN, H., J. Pol. Chem., **70**, 1996, p. 733

Manuscript received: 24.09.2007

Stereochimia compu^oilor organici

SORIN MAGER, LUMINI^A DAVID, ION GROSU

Ed.Dacia, Cluj- Napoca, 2006, 523 pag.

Lumea care ne înconjoară atât în macrocosmos cât și în microcosmos, este organizată spațial, în trei dimensiuni. Stereoizomerii sunt formați din aceiași atomi, legați între ei în același fel, dar diferiți în spațiu în mod diferit. Multe din proprietățile lor fizice sunt identice, diferite sau asemănătoare, dar reacțiile lor, mai ales cu compușii chirali (similitudine mâna dreaptă- mâna stângă) întâlnesc în materia vie se deosebesc fundamental.

Foarte puținilor autori din literatura chimică mondială care au îndrăznit să scrie despre stereochimia compușilor carbonului, li se adaugă profesorii Facultății de Chimie și Inginerie Chimică din cadrul Universității Babeș-Bolyai, recunoscuți de colectivitatea internațională pentru calitatea cercetărilor proprii de stereochimie. Spre deosebire de "Stereochimia compușilor organici" a profesorului S. Mager, publicată de aceeași editură în 1984, bazată pe o bibliografie de tratate și monografii, volumul actual se deosebește esențial, prin cuprinderea ultimelor cercetări și dezvoltări ale domeniului, susținute de o importantă contribuție a cercetărilor proprii, publicate în reviste de prestigiu. În carte se folosesc terminologia modernă, denumirile și regulile IUPAC specifice stereoizomeriei și metodele cele mai eficiente de cercetare a diferitelor tipuri de stereoizomerie, în care prevalează metodele de rezonanță magnetică nucleară (HRMN și ¹³CRMN) dezvoltate spectaculos în ultimele decenii. Ilustrația bogată a cărții (peste 230 figuri, 50 tabele, numeroase scheme și mii de formule) din care unele colorate, constituie un material ajutător valoros pentru înțelegerea subiectelor abordate.

Conținutul cărții este repartizat judicios pe șase capitole fundamentale, indispensabile dezbatării subiectului. După un *Scurt istoric* al problemei, lucrarea abordează sumar, în capitolul doi, *Structura compușilor organici* (50 pagini) făcând trimiteri adesea la cartea unuia din autori (S.Mager: *Analiza structurală organică*, Ed. științifică și Encyclopedică, București, 1979) dar mărginindu-se la aspectele legate de stereoizomerie. Deși rezumativ (20 pagini) capitolul trei: *Elemente și operații de simetrie. Grupuri punctuale de simetrie*, aduce în discuție cunoștințele de bază necesare înțelegerii profunde a structurii. Sunt exemplificate și grupurile de simetrie de ordin superior, de tipul ciclodextrinelor, ciclofanilor, feroceñilor sau fulerenelor. Capitolul patru, voluminos (cca. 160 pagini), tratează pe larg *Enantiomeria*, cu aspectele sale definitorii, configurații relative și absolute, precum și modul lor de determinare; tipurile de chiralitate moleculară inclusiv și chiralitatea datorată heteroatomilor, alături de chiralitatea elicoidală, supramoleculară și topologică, întâlnite în structura proteinelor, a acizilor nucleici sau a "mainilor" moleculare. De o atenție specială se bucură chiralitatea spiranilor, dar mai mult chiralitatea conformațională, ilustrată prin atropizomerie. Formele racemice, proprietățile lor și metodele de determinare a compozitiei enantiomerilor (dicroismul circular, metode RMN și metodele cromatografice cu diferite faze staționare) reprezintă aspectele principale ale acestui capitol, alături de metodele de scindare a racemicilor (transformarea în diastereoizomeri și metode biochimice). Pentru definirea termenilor de selectivitate, stereospecificitate, regioselectivitate etc., la sfîrșitul capitolului sunt redate câteva reacții de sinteză asimetrică, domeniu mult dezvoltat în ultimul timp, care necesită însă volume speciale dedicate acestui subiect.

Capitolul cinci, *Diastereoizomeria*, este dezvoltat (210 pagini) căci el tratează teme mai largi ca: diastereoizomeria conformațională la compușii aciclici, dar mai ales la compușii alicyclici, în care problematica ciclohexanului, a derivatilor săi și a compușilor policiclici este reprezentată pe măsura importanței lor pentru materia vie (steroide). Analiza aspectelor stereochimice la compușii heterociclici saturati, cu atomi de azot și oxigen, are în centru preocupările spinoase problemă a configurației și conformației glucidelor, ilustrată cu numeroase exemple de comportare în diferite reacții chimice, argumentate prin studiile stereochimice dedicate acestor produse. În continuare este studiată și stereozomeria compușilor polichirali, de la compușii cu două pînă la patru centre de chiralitate. Nu sunt omise nici diastereoizomerile Z/E (cis/trans) ale compușilor cu legături duble, analizându-se stabilitatea și reactivitatea structurilor izomere. Cartea se încheie cu capitolul șase, *Ciclostereoizomeria*, în care fragmente de structuri chirale sunt dispuse în structuri ciclice, ca de exemplu în ciclopeptide, a căror activitate biologică se modifică substanțial, dependent de direcționarea lor, în sensul sau în sens contrar acelor unui ceasornic. O bibliografie bogată de peste 860 titluri, se repartizează la fiecare capitol, din care peste 10% aparțin autorilor cărții, prin lucrările publicate în reviste de specialitate din țară și din străinătate. Colaborarea în unele lucrări a profesorului S.Mager cu profesorul E.Eliel (SUA), o autoritate mondială absolută în materie de stereochimie, consfințează calitatea cercetărilor colectivului de autori. Un index de subiecte urmărează semnificativ consultarea temei dorite.

Lectura cu folos a cărții presupune stăpânirea cunoștințelor elementare de chimie organică, de folosire a metodelor instrumentale de analiză structurală și se adresează unui cerc mai larg de cititori: studenți, masteranzi, doctoranzi și specialiști care activează în domeniul chimiei, biochimiei, protecției mediului, a compușilor bioactivi, a medicamentelor și a pesticidelor. Cititorii se vor familiariza cu o serie de termeni noi precum: anancomer, bowsprit, diastomer, eutomer, flagpole, like- unlike, dar și cu o seamă de principii, reguli, efecte, ecuații, ca de exemplu: regula Fürst-Plattner, regula Baldwin, principiul Curtin-Hammet, efect Horeau etc. De departe de a fi simple curiozități, acești termeni ne ajută să înțelegem mai bine și să comparăm contribuția efectelor sterice, dependente de dimensiune, cu cele ale interacțiunilor de nelegătură (legături de hidrogen, dipol-dipol, ion-dipol etc.) și cu cele stereoelectronice care controlează mecanismele multor reacții chimice și chiar chiralitatea nanotuburilor. De exemplu preferința orientării axiale a glicozidelor din anomeriile glucidelor, este atribuită orientării preferențiale reciproce a celor patru orbitali cu electroni neparticipanți proveniți de la atomii de oxigen, din ciclu și oxigenul glicozidic, sugerând urechile unui iepure (rabbit ear effect).

Cartea este concepută și realizată ca o monografie de înalt nivel științific, caracterizată prin claritate și concizie. Comunitatea celor interesati de stereochimie trebuie să fie recunosătoare autorilor pentru elaborarea acestei cărți care ilustrează importanța, actualitatea și vitalitatea domeniului. Înțînd seama de valoarea sa deosebită, apreciem că această monografie ar trebui să fie pe masa tuturor cercetătorilor și cadrelor didactice implicate în studiul și cercetarea problemelor de stereoizomerie. Ea este utilă de asemenea studenților și profesorilor din învățământul chimic, biologic, protecția mediului și alte domenii înrudite.

Steliană Cristea
Flavian Cuibăneanu
Universitatea de Petrol-Gaze din Ploiești