

# Sinteza și caracterizarea unor noi 1*H*-3-aryl-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazoli

MARIA-DANIELA <sup>a</sup>OFEL, MARIA ILICI, VALENTIN BADEA, CAROL CSUNDERLIK, VASILE-NICOLAE BERCEAN \*

Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Str. Carol Telbisz Nr. 6, 300001, Timișoara, România

*The synthesis of 1*H*-3-aryl-7-ethoxycarbonyl-6-methyl-pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazoles (2) was carried out by cyclization of 1*H*-5-arylidenehydrazino-4-ethoxycarbonyl-3-methyl-pyrazoles (1) in the presence of bromine using glacial acetic acid as solvent and sodium acetate as base. The new nine obtained compounds were characterized by IR and NMR spectroscopy and mass spectrometry.*

**Keywords:** 5-arylidenehydrazino-pyrazole, pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazole

Pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazolii 3,6-di-, respectiv 3,6,7-trisubstituiți prezintă interes pentru fabricarea materialelor fotosensibile[1-4], a cernelurilor și tonerilor[5-7], a vopselelor pentru fibre[7-9], precum și ca substanțe cu acțiune antibacteriană și antifungică, cu toxicitate redusă[10].

În cadrul preocupărilor noastre de studiere a sintezei și proprietăților sistemului heterociclic pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazolic[11-14] se numără și găsirea de alternative la sinteza chimică a acestuia.

Studii anterioare[15-16] au arătat posibilitatea ciclizării electrochimice în celulă compartimentată, la potențial controlat, a 1*H*-5-benzilidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolului (1, X=Y=H) cu formarea 1*H*-7-etoxicarbonil-3-fenil-6-metil-pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazolului (2, X=Y=H). În scopul extinderii acestei noi posibilități de sinteză și la alți pirazolo-triazoli (2), pentru a urmări evoluția reacției de ciclizare electrochimică, au fost obținuți, prin ciclizarea chimică a 1*H*-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolilor (1), un număr de nouă noi 1*H*-3-aryl-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazoli (2), urmând a servi ca produși etalon.

1*H*-3-aryl-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazolii (2), divers substituiți pe nucleul benzenic în poziția 3, se pot obține prin acțiunea bromului în prezența acetatului de sodiu (i) [1,11] sau a tetraacetatului de plumb în acid acetic (ii) [17], asupra 1*H*-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolilor (1) (fig 1).

i = Br<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa anhidru, 20 min la reflux;  
ii = Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COOH

X = 2'-F, Y = H (2a); X = 2'-Cl, Y = 3'-Cl (2b); X = 3'-Cl, Y = 4'-Cl (2c); X = 4'-COOH, Y = H (2d); X = 2'-Cl, Y = 6'-F (2e); X = 4'-Cl, Y = H (2f); X = 4'-I, Y = H (2g); X = 2'-Br, Y = H (2h); X = 4'-SCH<sub>3</sub>, Y = H (2i);

Varianta (i) conduce la reacții secundare de substituție ale nucleului benzenic, în cazul prezenței substituenților cu efect donor sau respingător de electroni[11], iar varianta (ii) la reacții secundare de oxidare ale grupelor sensibile.

Din aceste considerente s-a optat pentru ciclizarea cu brom în acid acetic în prezența acetatului de sodiu anhidru, deoarece substituenții prezenți pe nucleul benzenic al 1*H*-5-benzilidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolilor (1a-i) nu favorizează reacțiile secundare de substituție ale acestuia.

## Parte experimentală

Reactivii utilizați au fost produși comerciali (Merck, Fluka) utilizați ca atare, iar 1*H*-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolii (1) au fost obținuți conform indicațiilor din literatură pornind de la 1*H*-4-etoxicarbonil-5-hidrazino-3-metil-pirazol[1,18].

Punctele de topire au fost determinate cu un aparat Bötius PHMK (Veb Analytik Dresden), iar cromatografia în strat subțire s-a efectuat pe plăci de silicagel 60F<sub>254</sub> Merck, folosind ca eluent benzen:metanol=7:3(v/v). Spectrele de masă au fost determinate la un spectrometru Varian FINNIGAN MAT212, la 54eV. Spectrele IR (pastilă KBr) au fost înregistrate la spectrofotometrul Jasco FT/IR-410. Spectrele <sup>1</sup>H- și <sup>13</sup>C-RMN au fost înregistrate la un spectrometru Bruker AC200 în CDCl<sub>3</sub> și DMSO, folosind ca referință TMS.

HPLC s-a realizat cu eluent acetonitril/H<sub>2</sub>O 60%, debit 3mL/min, folosind o coloană Merck Chromolith Performance 2.

## Mod de lucru

Se dizolvă 10 mmoli 1*H*-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazol(1) și 20 mmoli acetat de sodiu anhidru în 30 mL acid acetic, după care se picură sub agitare 5,4 mL soluție brom / acid acetic (2mmol/mL). După perfectare timp de o oră la temperatura camerei și încălzire

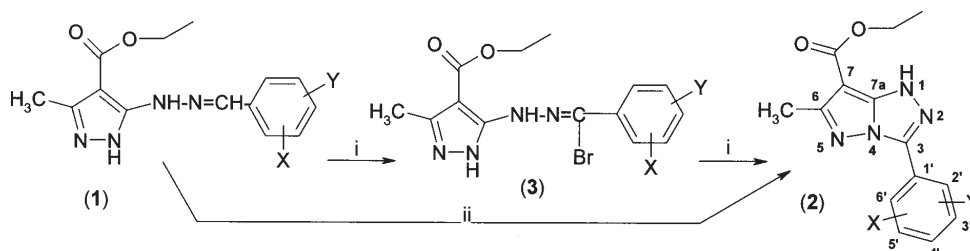


Fig. 1. Sinteza 1*H*-3-aryl-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazolilor (2) prin ciclizarea 1*H*-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolilor (1)

\* email: vbercean@gmail.com

la 80-90°C timp de 20 min, amestecul se răcește la temperatura camerei, se precipită în apă și se filtrează. Produsul se recristalizează dintr-un solvent potrivit.

**7-etoxicarbonil-3-(2'-fluoro-fenil)-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2a);**

pulbere gălbuie, ( $\eta=80\%$ ), 190-192°C (MeOH); HPLC: 100,00%

IR: 3670, 3180, 2982, 2934, 1659, 1633, 1502, 1482, 1445, 1385, 1372, 1275, 1178, 1121, 1093, 923, 766, 747, 704, 658  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 288 (31,81%, M); 259 (9,57%, M-29); 242 (65,61%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 12,38 (s, 1H, NH); 8,52 (td, 1H,  $J_{4\text{H}} = 7,2 \text{ Hz}$ ,  $J_{3\text{H},4\text{H}} = 1 \text{ Hz}$ , 4'-H); 7,51-7,42 (m, 1H, 6'-H); 7,35-7,17 (m, 2H, 3'-H, 5'-H); 4,31 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,57 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,30 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 163,5 (C=O); 160,3 (6-C); 159,7 (d,  $J_{2\text{C},\text{C}_\text{F}} = 256,9 \text{ Hz}$ , 2'-C); 148,1 (7a-C); 136,0 (d,  $J_{3\text{C},\text{C}_\text{F}} = 5,4 \text{ Hz}$ , 3-C); 132,14 (d,  $J_{4\text{C},\text{C}_\text{F}} = 8,9 \text{ Hz}$ , 4'-C); 129,8 (6'-C); 124,5 (d,  $J_{5\text{C},\text{C}_\text{F}} = 3,3 \text{ Hz}$ , 5'-C); 116,5 (d,  $J_{3\text{C},\text{C}_\text{F}} = 21,5 \text{ Hz}$ , 3'-C); 113,1 (d,  $J_{1\text{C},\text{C}_\text{F}} = 11,25 \text{ Hz}$ , 1'-C); 87,9 (7-C); 60,9 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 14,9 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,4 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

**3-(2',3'-dicloro-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2b);**

pulbere gălbuie, ( $\eta=50\%$ ), 200-202°C (PrOH); HPLC: 100,00%

IR: 3347, 3258, 3220, 3083, 2999, 2983, 1655, 1638, 1483, 1441, 1323, 1239, 1197, 1105, 1024, 922, 843, 777, 750, 716, 639  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 340 (55,07%, M+2); 338 (72,76%, M); 294 [72,92%, (M+2)-46]; 292 (100%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 11,82 (s, 1H, NH); 7,94 (dd, 1H,  $J_{6\text{H},4\text{H}} = 1 \text{ Hz}$ ,  $J_{6\text{H},5\text{H}} = 7,5 \text{ Hz}$ , 6'-H); 7,63 (dd, 1H,  $J_{4\text{H},6\text{H}} = 1 \text{ Hz}$ ,  $J_{4\text{H},5\text{H}} = 7,8 \text{ Hz}$ ); 7,37 (t, 1H,  $J_{5\text{H},4\text{H}} = 7,8 \text{ Hz}$ , 5'-H); 4,41 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,60 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,41 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 163,1 (C=O); 160,5 (6-C); 148,8 (7a-C); 141,1 (1'-C); 138,2 (3-C); 136,0 (3'-C); 134,7 (2'-C); 132,6 (4'-C); 129,8 (5'-C); 127,6 (6'-C); 88,9 (7-C); 60,34 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 15,1 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,62 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

**3-(3',4'-dicloro-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2c);**

pulbere galbenă, ( $\eta=74\%$ ), 140-142°C (MeOH); HPLC: 80,38%

IR: 3367, 3131, 3057, 2988, 2916, 1642, 1168, 1552, 1516, 1317, 1262, 1162, 1108, 927, 821, 787, 742, 681  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 342 (1,07%, M+4); 340 (7,23%, M+2); 338 (11,56%, M); 309 (5,20%, M-29); 292 (10,80%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 200 MHz): 13,10 (1H, NH); 8,21 (dd,  $J_{6\text{H},5\text{H}} = 8,5 \text{ Hz}$ ,  $J_{6\text{H},2\text{H}} = 1,2 \text{ Hz}$ , 6'-H); 7,90-7,74 (m, 2H, 2'-H, 5'-H); 4,20 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,50 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,29 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 50 MHz): 161,9 (C=O); 159,3 (6-C); 147,9 (7a-C); 136,3 (3-C); 132,8 (3'-C); 131,8 (4'-C); 131,5 (5'-C); 131,0 (1'-C); 127,8 (2'-C); 125,6 (6'-C); 59,2 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 14,5 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,3 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

**3-(4'-carboxi-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2d);**

pulbere gălbuie, ( $\eta=35\%$ ), 205-207°C (i-PrOH); HPLC: 51,25%

IR: 3527, 3306, 3179, 3101, 2982, 2906, 1698, 1664, 1612, 1556, 1506, 1481, 1428, 1320, 1291, 1175, 1012, 923, 861, 772, 740  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 314 (37,19%, M); 268 (93,00%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 200 MHz): 13,15 (s, 1H, NH); 9,74 (s, 1H, -COOH); 8,43 (d, 2H,  $J_{3\text{H},2\text{H}} = 8,3 \text{ Hz}$ , 3'-H, 5'-H); 8,14 (d, 2H,  $J_{2\text{H},3\text{H}} = 8,3 \text{ Hz}$ , 2'-H, 6'-H); 4,25 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,51 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,30 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 50 MHz): 166,6 (-COOH); 161,9 (C=O); 159,1 (6-C); 148,0 (7a-C); 137,6 (3-C); 131,9 (4'-C); 129,8 (3'-C, 5'-C); 127,4 (1'-C); 125,7 (2'-C, 6'-C); 86,8 (7-C); 59,1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 14,4 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,2 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

**3-(2'-cloro-6'-fluoro-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2e);**

pulbere alb-cenușie, ( $\eta=73\%$ ), 203-205°C (EtOH); HPLC: 82,42%

IR: 3235, 3202, 3084, 2984, 1662, 1618, 1573, 1483, 1451, 1409, 1391, 1374, 1251, 1229, 1187, 1104, 1069, 922, 839, 785, 754  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 324 (17,35%, M+2); 322 (25,70%, M); 276 (30,58%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 12,57 (s, 1H, NH); 7,50-7,31 (m, 2H, 3'-H, 4'-H); 7,24-7,10 (m, 1H, 5'-H); 4,37 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,59 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,36 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 164,3 (C=O); 160,3 (6-C); 161,5 (d,  $J_{6\text{C},\text{C}_\text{F}} = 231,4 \text{ Hz}$ , 6'-C); 160,2 (6-C); 148,4 (7a-C); 136,3 (3-C); 133,1 (d,  $J_{4\text{C},\text{C}_\text{F}} = 9,3 \text{ Hz}$ , 4'-C); 125,9 (3'-C,  $J_{3\text{C},\text{C}_\text{F}} = 3,5 \text{ Hz}$ , 3'-C); 135,57 (2'-C); 129,0 (d,  $J_{1\text{C},\text{C}_\text{F}} = 7,5 \text{ Hz}$ , 1'-C); 114,7 (d,  $J_{5\text{C},\text{C}_\text{F}} = 21,5 \text{ Hz}$ , 5'-C); 88,9 (7-C); 60,3 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 15,14 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,55 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

**3-(4'-cloro-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2f);**

pulbere galbenă, ( $\eta=58\%$ ), 206-208°C (i-PrOH); HPLC: 77,26%

IR: 3178, 3100, 2982, 2881, 1723, 1659, 1635, 1556, 1491, 1443, 1386, 1329, 1231, 1181, 1090, 924, 832, 747, 718  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 306 (9,92%, M+2); 304 (27,59%, M); 276 (30,58%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8,35 (d, 2H,  $J_{2\text{H},3\text{H}} = 8,5 \text{ Hz}$ , 2'-H, 6'-H); 7,5 (d, 2H,  $J_{3\text{H},2\text{H}} = 8,5 \text{ Hz}$ , 3'-H, 5'-H); 4,39 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,61 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,41 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 163,6 (C=O); 160,3 (6-C); 148,1 (7a-C); 138,5 (3-C); 136,5 (4'-C); 129,2 (3'-C, 5'-C); 127,9 (2'-C, 6'-C); 123,9 (1'-C); 88,4 (7-C); 60,3 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 15,1 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,6 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

**7-etoxicarbonil-3-(4'-iodo-fenil)-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2g);**

foițe alb-verzui, ( $\eta=75\%$ ), 208-210°C (PrOH); HPLC: 100,00%

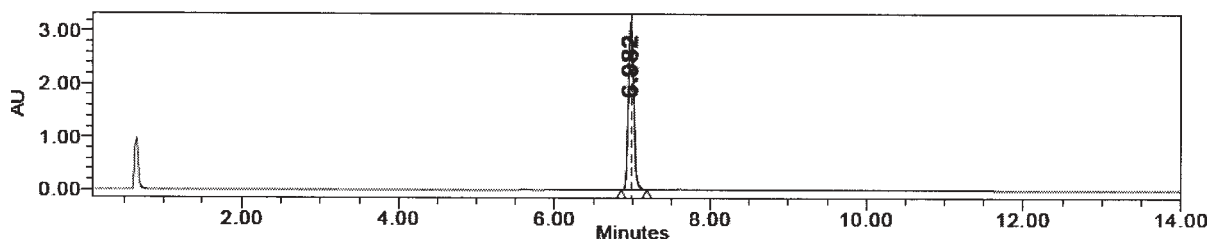
IR: 3177, 3103, 2980, 2903, 1663, 1634, 1487, 1442, 1383, 1328, 1230, 1180, 1101, 1078, 1003, 924, 827, 747  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 396 (64,23%, M); 350 (100%, M-46); 367 (16,70%, M-29);

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 200 MHz): 13,25 (s, 1H, NH); 8,08 (d, 2H,  $J = 8,3 \text{ Hz}$ , 3'-H, 5'-H); 7,95 (d, 2H,  $J = 8,3 \text{ Hz}$ , 2'-H, 6'-H); 4,24 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,49 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,33 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 50 MHz): 161,9 (C=O); 159,1 (6-C); 147,9 (7a-C); 137,8 (3-C); 137,7 (3'-H, 5'-H); 127,4 (2'-H, 6'-H); 124,5 (1'-C); 97,1 (4'-C); 86,6 (7-C); 59,0 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 14,5 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14,4 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

Gradient: 60% ACN / Wasser flow: 3ml/min.  
Column\_Name: Merck Chromolith Performance 2



Peak Results

	SampleName	Name	RT	Area	Height	% Area	% Height	Int Type	Purity1 Angle	Purity1 Threshold	Purity1 Flag
1	PT 53		6.982	15198281	3180418	100.00	100.00	BB	1.943	7.532	No

Fig. 2. Cromatograma HPLC pentru compusul

3-(2'-bromo-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil- pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2h)

3-(2'-bromo-fenil)-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2h);

pulbere galbenă, ( $\eta$ =80%), 180-182°C (AcOH); HPLC: 100% (fig. 2)

IR: 3210, 2972, 2928, 1655, 1636, 1489, 1437, 1383, 1316, 1219, 1177, 1098, 1024, 1007, 919, 776, 717  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 350 (39,98%, M+2); 348 (41,10%, M); 304 [55,6%, (M+2)-46];

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 12,09 (s, 1H, NH); 7,94 (dd, 1H,  $J_{3\text{-H}, 4\text{-H}} = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $J_{3\text{-H}, 5\text{-H}} = 1,6 \text{ Hz}$ , 3'-H); 7,74 (dd, 1H,  $J_{6\text{-H}, 5\text{-H}} = 7,8 \text{ Hz}$ , 6'-H); 7,50-7,31 (m, 2H, 4'-H, 5'-H); 4,40 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,60 (s, -CH<sub>3</sub>); 1,39 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 163,8 (C=O); 160,1 (6-C); 148,4 (7a-C); 139,25 (3-C); 134,1 (3'-C); 131,9 (4'-C, 5'-C); 127,6 (6'-C); 125,8 (1'-C); 122,7 (2'-C); 88,5 (7-C); 60,3 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 15,1 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14, 6 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

7-etoxicarbonil-6-metil-3-(4'-metiltio-fenil)-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazol (2i);

pulbere gălbuie, ( $\eta$ =62%), 188-190°C (AcOH); HPLC: 98,90%

IR: 3084, 3046, 2993, 2901, 2863, 1697, 1628, 1498, 1465, 1337, 1231, 1163, 1103, 1033, 967, 836, 805, 768  $\text{cm}^{-1}$ ;

MS ( $m/z$ ): 316 (37,17%, M); 270 (100%, M-46);

$\delta_{\text{H}}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz): 13,1 (s, 1H, NH); 8,5 (d, 2H,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , 2'-H, 6'-H); 7,90 (d, 2H,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , 3'-H, 5'-H); 4,25 (q, 2H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,81 (s, 3H, -S-CH<sub>3</sub>); 2,50 (1, 1H, -CH<sub>3</sub>); 1,33 (t, 3H,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

$\delta_{\text{C}}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz): 162,1 (C=O); 159,3 (6-C); 148,4 (7a-C); 137,7 (3-C); 130,8 (4-C); 127,2 (1'-C); 126,5 (2'-C, 6'-C); 124,4 (3'-C, 5'-C); 59,1 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 43,1 (-S-CH<sub>3</sub>); 14,5 (6-C-CH<sub>3</sub>); 14, 4 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

### Rezultate și discuții

Sinteza 1H-3-aryl-7-etoxicarbonil-6-metil-pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazolilor (2), prin ciclizarea cu brom în mediu de acid acetic, în prezența acetatului de sodiu anhidru, a 1H-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolilor (1) s-a realizat cu randamente cuprinse între 35-92% și a condus la compuși dorii, de puritate ridicată, în majoritatea cazurilor. În cazul compușilor (2) care conțin substituenții 4-COOH, 2-Cl-6-F, 2,3-Cl<sub>2</sub>, 4-Cl, 4-SCH<sub>3</sub> puritatea acestora nu a fost satisfăcătoare (51,25%, 82,42%, 80,38%, 77,26%

respectiv 98,9%), din cauza reactivității reduse a compușilor (1) corespunzători sau din cauza reacțiilor secundare.

Astfel, analiza <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN arată că în cazul substituenților voluminoși din poziția orto (2-Cl-6-F, 2,3-Cl<sub>2</sub>) produsul de reacție conține hidrazona (1) nereacționată, fapt explicabil prin împiedicarea accesului bromului la gruparea hidrazono -NH-N=CH- din compusul (1) (fig.1); de asemenea în cazul substituenților dezactivanți (4-COOH, 4-Cl) se pune în evidență hidrazona (1) nereacționată. În cazul substituentului activant 4-SCH<sub>3</sub>, apar urme de produs bromurat la nucleul benzenic.

### Concluzii

Ciclizarea 1H-5-arylidenhidrazino-4-etoxicarbonil-3-metil-pirazolilor (1) cu brom în mediu de acid acetic anhidru, în prezența acetatului de sodiu anhidru la pirazolo[5,1-c][1,2,4]triazolii (2) este o metodă generală de sinteză care conduce la rezultate bune în majoritatea cazurilor. Prezența substituenților voluminoși în poziția 2 și a substituenților dezactivanți greși pe nucleul benzenic necesită optimizarea condițiilor de reacție pentru îmbunătățirea randamentului. Prezența substituenților activanți greși pe nucleul benzenic conduce, așa cum s-a mai arătat și anterior [11], la formarea de produși secundari bromurați pe nucleul benzenic.

În cazul substituenților cu F s-au putut calcula constantele de cuplaj  $J$ ,  $J'$  și  $J''$  pentru cuplajul C-F din spectrele <sup>13</sup>C-RMN și respectiv  $J'$  pentru cuplajul H-F din spectrele <sup>1</sup>H-RMN.

### Bibliografie

1. BAILEY, J., J.Chem.Soc.Perkin Trans I **18**, 1977, p. 2047
2. MURA, A. J. JR., EIFE, S. L., RUSSO, G. M., (Kodak Ltd.) US 6348306, 2002
3. ROBERTS, M. R., YAU, HWEI-LING, BROWN, G. M., (Eastman Kodak Co.) DE 10064059, 2001
4. YAU, HWEI-LING, THOMAS, B., (Eastman Kodak Co.) US 6165653, 2000
5. ROMANET, R. F., BURNS, P. A., FISCHER, S. M., SPARA, P. P., BALASUBRAMANIAN, R. P., LINCOLN, D. G., KAPP, D. P., (Eastman Kodak Co.) EP 9365500, 1995
6. DEARDURFF, L. A., WHITE, J. D., LINCOLN, C., (Hewlett-Packard Co.) EP 1188805, 2002
7. ARAKAWA, J., (Fuji Photo Film Co.) EP 1136530, 2001
8. VIDAL, L., MAUBRU, M., (L'Oreal, Fr.) EP 923929, 1999

9. KRAVTCHENKO, S., LAGRANGE, A., (L'Oreal, Fr.) FR 2830192, 2003  
10. DIEHL, D. R., KAPIAMBA, M. C., STANLEY, W., (Eastman Kodak Co.) US 6197071, 2001  
11. CSUNDERLIK, C., BERCEAN, V., PETER, F., BADEA, V., ARKIVOK, (ii), 2002, p. 133  
12. BERCEAN, V-N., BADEA, V., VENTER, M., MEDELEANU, M., CSUNDERLIK, C., ARKIVOK, (x), 2005, p. 130  
13. BERCEAN, V-N., BADEA, V., <sup>a</sup>OFEL, D-M., MITROI, D., CSUNDERLIK, C., Rev. Chim. (Bucure<sup>o</sup>ti), **57**, nr. 3, 2006, p. 326  
14. BADEA, V., <sup>a</sup>OFEL, M-D., VENTER, M. M., BERCEAN, V-N., Tetrahedron, **63**, 2007, p. 1467  
15. COSTEA, L., BERCEAN, V-N., BADEA, V., CHIRIAC, A., Rev. Chim. (Bucure<sup>o</sup>ti), **57**, nr. 8, 2006, p. 834  
16. COSTEA, L., BERCEAN, V-N., BADEA, V., GERDES, G., JORDIS, U., Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, **137**, nr. 6, 2006, p. 737  
17. Pizey, J.S., "Synthetic Reagents", **3**, John Willey & Sons Inc., New York 1977  
18. BERCEAN, V. N., BADEA, V., ILICI, M., NEDA, I., CSUNDERLIK, C., Rev. Chim. (Bucure<sup>o</sup>ti), **56**, nr. 3, 2005, p. 297

Intrat în redacție: 6.06.2007

***Reînnoiți-vă abonamentele  
la REVISTA DE CHIMIE  
pe anul 2008  
Prețul unui abonament este de:***

***100 lei pentru persoană fizică  
250 lei pentru universități  
300 lei pentru societăți comerciale***

***Conturi:***

***S.C. BIBLIOTECA CHIMIEI SA  
RO20 RNCB 0072049700600001 BCR sector 1  
RO51 TREZ 7065069XXX002561 Trez. sect. 6  
C.U.I. RO 13751581***