تحضير وتشخيص بعض الهيدرازونات والآزو- هيدرازونات

أنعام حسين خضير العزاوي أ.د.غزوان حسن عبد الوهاب الصميدعي

جامعة تكريت – كلية التربية – قسم الكيمياء

الملخص

يتضمن البحث تحضير بعض أصباغ الآزو-هيدرازون من الهيدرازونات الفينولية ، وتم تحضير الهيدرازونات الفينولية بطريقة التكثيف بين بعض مركبات الكاربونيل الفينولية الاروماتية المعوضة المختلفة ومشتقات الهيدرازيدات الاروماتية ، تم استخدام بعض مركبات الازو المحضرة (17،21،22) كأصباغ صناعية لصباغة قطع من القطن والصوف ونشارة الخشب الأبيض , أذ أعطت قابلية اصطباغ مميزة بعملية الصباغة البسيطة وأظهرت مقاومة لعمليات الغسل الابتدائية بالماء والثانوية بمحاليل الغسيل كالصابون ومسحوق الغسيل السائل . شُخصت المركبات المُحضرة بالطرق الطيفية: طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي H^1-NMR .

الكلمات المفتاحية : تحضير الهيدرازونات , تشخيص الهيدرازاونات , تحضير الآزو- هيدرازونات, تشخيص الآزو- هيدرازونات .

Synthesis and Characterization of Some Hydrazones and Azo-Hydrazones

Anamm .H.K.Al-azzawi **Gazwan .H.A.Al-Somaedae**

Chemistry Department – College of Education - University of Tikrit

Received 23 November 2014 ; Accepted 8 December 2014

Abstract

AZO-Hydrazone dyes were obtained from Phenolic Hydrazones. Synthesis a number of phenolic hydrazones compounds through condensation between some substituted phenolic aromatic carbonyl compounds with aromatic hydrazide compound. Some of prepared compounds for azo (17, 21 ,22) have been used as pigments for cotton, wool and white wood, and showed a significant value and also showed a resistance for primary washing process by water and secondary by washing solutions like soap and liquid detergent . These Compounds were verified by some spectral data (FT-IR, H^1-NMR).

Key Words: Synthesis **Hydrazones** , **Characterization Hydrazones**, **Synthesis Azo-Hydrazones**,

المقدمة

تعرف الهيدرازونات على أنها المركبات الناتجة من تفاعل تكثيفي (condensation reaction) بين مركبات الهيدرازين والألديهايدات أو الكيتونات المختلفة ، وهي مواد ملونة في أغلب الاحيان[1] وتستخدم كمواد وسطية في التحضير العديد من المركبات [2] ، ومن ضمنها أصباغ الآزو وهي مركبات تحتوي على ذرتي نتروجين متجاورتين مرتبطتين بآصرة مزدوجة(-N=N)[3]، كذلك تمتلك أصباغ الآزو الأروماتية ألوانا ذات شدة عالية وذلك يعود إلى عدم تمركز الكترونات (π) الأروماتية أو مايسمى بالرنين[4 ، 5] . أستخدمت مركبات الآزو وبشكل واسع في العديد من المجالات كالطب وصناعة الأدوية والأصباغ فضلا عن تطبيقاتها اللاعضوية[6] والتحليلية[7] معطية نتائج لها أهمية كبيرة في الحياة .

ففي مجال الصناعة فقد لعبت مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة دوراً مهماً ، فقد استعملت ليكاندات الثيازوليل آزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للصبغة (Chromogenic reagent) فضلاً عن استخداماتها في صباغة الأنسجة وخيوط البولي استر والاكريليك والنايلون[8 ، 9] وفي أوساط التسجيل الضوئي [10]. وفي مجال الكيمياء التحليلية استخدمت كدلائل في التسحيحات التعقيدية وفي تسحيحات (حامض- قاعدة) للإستدلال على نقطة نهاية التفاعل. كما تم استخدامها في التقنيات المتطورة مثل الليزر والأجهزة الكهروضوئية[11]. وتستعمل أصباغ الآزو في صباغة الالياف السيليلوزية بدون أستعمال المثبتات مثل صبغة (Direct deep (Black ، فضلاً عن ذلك فأنها تستعمل في صناعة الادوية لما لها من أهمية في أيجاد العديد من مضادات البكتريا الفعالة[12 ،13]، وبالأخص تستعمل في تلوين الخلايا البشرية والحيوانية[14].

الجانب العملي

أ-المواد الكيمياوية

خلال البحث استخدمت المواد التالية:-

4-Nitro benzoic acid، 3,5-dinitro benzoic acid،4-Hydroxy benzoic acid ،2-Hydroxybenzaldehyde،4-Nitroaniline،2·4dihydroxybenzaldehyde،4-Hydroxybenzaldehyde ، Abs .Ethanol ،Hydrochloric acid ،Sodium nitrate،Hydrazine Hydrate،Sodium hydroxide .Glacial acetic acid

ب -الاجهزة

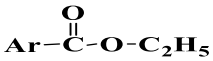
لتحديد صحة الصيغ المحضرة استخدمت الاجهزة التالية:-

عينت درجات الانصهار(Melting points) باستخدام الجهاز (Electrothermal Melting Point Apparatus)،وسجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز نوع Shimadzu Infrared Spectrophotometer Fourier Transform FTIR-8400S ضمن المدى(400-4000)سم$^{-1}$ بأستخدام أقراص KBr،وسجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي Mingde medicanel and chemical Center-W.U.H bash R.T.C

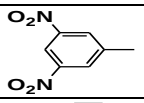
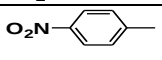
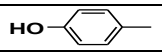
ج-طرق التحضير

1-تحضير استرات الحوامض الكاربوكسيلية(3-1)

حضرت هذه المركبات حسب الطريقة المنشورة في الأدبيات [15] بطريقة الأسترة الاعتيادية من تفاعل الحامض الكاربوكسيلي المناسب مع حامض الكبريتيك المركز بوجود الايثانول المطلق والجدول (1) يوضح الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة.

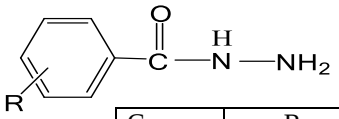


جدول(1): الخصائص الفيزيائية لأسترات الحوامض الكاربوكسيلية المحضرة(3-1)

Comp. No.	Ar	Molecular formula	Colour	M.P(^{0}C)	Yield (%)
1		$C_9H_8O_6N_2$	White	93-94	86
2		$C_9H_9O_4N$	White	54-56	90
3		$C_9H_{10}O_3$	White	113-115	83

2- تحضير مشتقات الهيدرازيد للحوامض الاروماتية(4-6)

حضرت هذه المركبات عن طريق مفاعلة أسترات الحوامض الكاربوكسيلية المحضرة مع الهيدرازين المائي 80% بوجود الايثانول المطلق وحسب طريقة العمل المذكور.(15,16) شخص الناتج بقياس طيف الاشعة تحت الحمراء، والجدول (2) يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.



جدول(2): الخصائص الفيزيائية للهيدرازايدات المحضرة(6- 4)

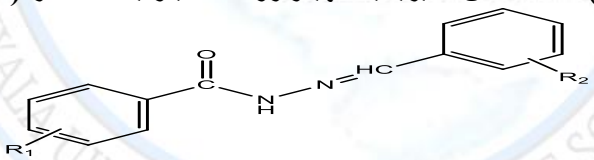
Compound.NO	R	Molecular Formula	M.P^0(C)	Colour	Rec. Solv	Yield%
4	3,5-NO_2	$C_7H_6O_5N_4$	220	Brown	Ethanol %85	75
5	4-NO_2	$C_7H_7O_3N_3$	215	Yellow	Ethanol	65
6	4-OH	$C_7H_8ON_2$	263-264	White	Ethanol	69

3- تحضيرالهيدرازونات الفينولية (7-14) [17]

Preparation of Phenolic Hydrazone

أذيب (0.01)مول من الهيدرازايدات المحضرة في (25)مل من الايثانول المطلق ثم يضاف (0.01) مول من الالديهايد المناسب وبضع قطرات من حامض الخليك الثلجي ،صعد المزيج لمدة أربع ساعات ثم برد الى درجة حرارة الغرفة ورشح ثم يجفف لحين ثبوت الوزن وتعاد بلورته بالايثانول المطلق. والجدول (3) يوضح الخصائص الفيزيائية للهيدرازونات المحضرة (7-14) .

جدول(3): الخصائص الفيزيائية للهيدرازونات الفينولية المحضرة(7- 14)



Compound.NO	R_1	R_2	Molecular Formula	M.P.^{0}(C)	Colour	Yield %
7	3,5-NO_2	4-OH	$C_{14}H_{10}N_4O_6$	220-222	yellow	73
8	3,5-NO_2	2,4-OH	$C_{14}H_{10}N_4O_7$	238-240	Brownish yellow	89
9	3,5-NO_2	2-OH	$C_{14}H_{10}N_4O_6$	270-272	yellow	82
10	4- NO_2	4-OH	$C_{14}H_{10}N_3O_4$	258-260	Yellow	85
11	4- NO_2	2-OH	$C_{14}H_{15}N_3O_4$	184-186	Orange	82
12	4-OH	4-OH	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	244-246	Light yellow	92
13	4-OH	2,4-OH	$C_{14}H_{12}N_2O_4$	268-270	Light yellow	85
14	4-OH	2-OH	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	266-268	Yellow	87

3- تحضيرأصباغ الآزو- هيدرازون[18]

تم تحضير أصباغ الآزو-هيدرازون عن طريق أملاح الدايازونيوم وبخطوتين رئيسيتين هما :

الخطوة الأولى/ تحضير ملح الدايازونيوم preparation of diazonium salt

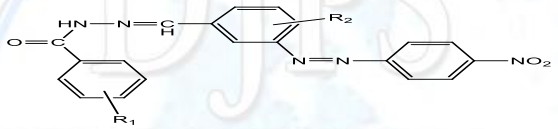
أذيب (0.01 مول) من بارا- نايترو انيلين في بيكر سعة (25) مل يحوي محلول حامضي من (1:1) ماء : حامض الهيدروكلوريك المركز (37%) في حمام ثلجي مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول عند (0-5)^0 م مع التحريك المستمر، حضر محلول آخر بإذابة (0.01 مول) من نتريت الصوديوم في كمية مناسبة من الماء المقطر (اقل ما يمكن)، و برد المحلول في حمام ثلجي لمدة 5 دقائق ، وأضيف المحلول الأخير إلى المحلول الأول بشكل دفعات صغيرة مع التحريك والحفاظ على درجة الحرارة بين (0-5) °م .

الخطوة الثانية / تحضير محلول الاقتران : Preparation of conjugation solution

أذيب (0.01 مول) من الهيدرازونات الفينولية المحضرة (7-11) في بيكر سعة (25) مل في (10 مل) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم ، برد المحلول في حمام ثلجي ، وأضيف إليه ملح الديازونيوم المحضر سابقاً وبشكل تدريجي مع التحريك المستمر في حمام ثلجي، رشُح الراسب الملون وغُسل بالماء المقطرلحين زوال الصفة الحامضية عبر ورق العباد ،ثم جُفف لحد ثبوت الوزن وأعيدت بلورته بأستخدام المذيب المناسب.

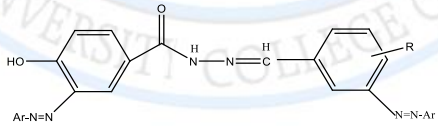
*** في حالة أستخدام الهيدرازونات الفينولية (12-14) أستخدم 0.02 مول من بارا- نايترو أنيلين و 0.02 مول من نتريت الصوديوم .**

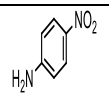
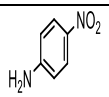
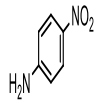
جدول(4) :الخصائص الفيزيائية لأصباغ الآزو-هيدرازون المحضرة(15-19)



Compound.NO	R_1	R2	Molecular Formula	M.P.^{0}(C)	Colour	Yield %
15	3,5-NO_2	4-OH	$C_{20}H_{13}N_7O_8$	248-150	Brown	75
16	3,5-NO_2	2,4-OH	$C_{20}H_{13}N_7O_9$	164-166	Brown	57
17	3,5-NO_2	2-OH	$C_{20}H_{13}N_7O_8$	204-206	Yellow	71
18	4-NO_2	4-OH	$C_{20}H_{14}N_6O_6$	284-286	Yellow	53
19	4-NO_2	2-OH	$C_{20}H_{14}N_6O_6$	108-110	Yellow	59

جدول (5):الخصائص الفيزيائية للاصباغ الآزو-هيدرازون الثنائية المحضرة(20-22)



Compound. NO	Ar	R	Molecular Formula	m.p.^{0}(C)	Colour	.Rec. Solv	Yield %
20		4-OH	$C_{26}H_{18}N_8O_7$	156-158	Brown	Acetone	70
21		2,4-OH	$C_{26}H_{18}N_8O_8$	178-180	Light Brown	Ethanol	58
22		2-OH	$C_{26}H_{18}N_8O_7$	240-244	GreenishYellow	Ethanol	56

عملية الصباغة [19]

أذيب (0.1 غم) من صبغة الآزو المحضرة(17، 21،22) في (25 مل) أيثانول . اخذت أوزان متساوية (0.1)غم لكل من القطن والصوف وكذلك نشارة الخشب البيضاء , وضع كل نوع من هذه المواد في دورق الصبغة (أنغمار كامل) مع التحريك لمدة 30 دقيقة , ترك الدورق في الفرن (ذو الهواء الساخن) بدرجة (100)^0 م لحد الجفاف ، غسلت مواد الاختبار بثلاثة مراحل الأولى بالماء والثانية بالصابون والثالثة بمسحوق الغسيل وبكميات مفتوحة سجل ثبوت لون الصبغة على كل منهم.

النتائج والمناقشة

تدخل الألديهايدات الأروماتية الفينولية في تفاعل تكاثفي مع الهيدرازايدات الأروماتية ككواشف نيوكليوفيلية جيدة، إذ يهاجم الأمين للهيدرازايد مجموعة الكاربونيل للألديهايد مؤدياً إلى تكوين الهيدرازونات.

حُضرت أصباغ الآزو- هيدرازون من مفاعلة ملح الدايازونيوم مع عدد من الهيدرازونات المحضرة (22- 15) والحاوية على حلقة فينول في تركيبها , وقد تم تحضير أملاح الديازونيوم في حمام ثلجي ذي درجة حرارة (5-0)^{o}م وذلك لمنع تفكك النواتج.

شخصت المركبات التي حُضرت عن طريق أطياف الأشعة تحت الحمراء و أطياف الرنين النووي المغناطيسي لبعضها كما في الجدول(9- 6) على التوالي.

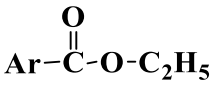
وقد اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (1) حزمة امتصاص عند 1731 سم$^{-1}$ والتي تعود إلى ذبذبة مط مجموعة (C=O) ، إضافةً إلى حزمة امتصاص عند 3092سم$^{-1}$ تعود إلى ذبذبة مط (C-H=) الاروماتية وحزمة أخرى عند 1346 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (NO_2), وكذلك أظهر حزمتي امتصاص ضمن المدى(1465-1627) سم$^{-1}$ تعودان إلى ذبذبة مط الآصرة (C=C) الأروماتية يلاحظ الشكل (1).

أما المركب (4) فقد أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة أمتصاص عند 1639 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة(C=O)،إضافةً إلى ظهورحزمتي أمتصاص ضمن المدى (3244-3366) تعود الى ذبذبة مط مجموعة(NH_2),وحزمة عند 3101 سم$^{-1}$ تعود إلى ذبذبة مط (C-H=) الاروماتية ، وكذلك أظهر حزمتي أمتصاص ضمن المدى 1414-1572 سم$^{-1}$تعود الى ذبذبة مط مجموعة (C=C)، يلاحظ الشكل (2).

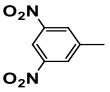
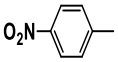
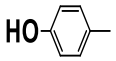
وقد أظهر المركب(7) حزمة امتصاص عند 1603 سم$^{-1}$ والتي تعود إلى ذبذبة مط مجموعة الآزوميثين (C=N) ، إضافةً إلى حزمة امتصاص عند 3094 سم$^{-1}$ تعود إلى ذبذبة مط (C-H) اروماتية ،وحزمة عند 1659 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة(C=O)،وحزمة أخرى عند 1344 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (NO_2)وحزمة عند 3273 سم$^{-1}$ تعود إلى ذبذبة مط الآصرة (-NH) ، إضافةً إلى حزمة امتصاص عند 3402 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (O-H)

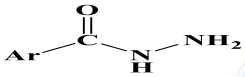
أما المركب (13) فقد أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة أمتصاص عند 1651 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (C=O) ،إضافةً إلى ظهور حزمة امتصاص عند3042 سم$^{-1}$ تعود إلى ذبذبة مط (C-H) اروماتية وحزمة عند 3150 سم$^{-1}$ تعود إلى ذبذبة مط الآصرة(-NH) ،وكذلك أظهر حزمة أمتصاص عند 3348 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (O-H. وقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة المحضرة(18) حزمة أمتصاص عند 1512 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط الآصرة (N=N)، كما أظهر حزمة أمتصاص عند 3329 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (O-H)، وحزمة أخرى عند سم$^{-1}$ 3190 تعود الى ذبذبة مط مجموعة (-NH)،أضافة الى ظهور حزمتي أمتصاص ضمن المدى (1443-1549) سم$^{-1}$ تعودان الى ذبذبة مط الآصرة(C=C)الأروماتية، وكذلك أظهر حزمة أمتصاص عند 1663 سم$^{-1}$ تعود الى ذبذبة مط مجموعة (C=O).

وقد أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (12) حزمتين منفردتين عند (9.902 , 10.09)جزء بالمليون تعزى الاولى لبروتون مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الحلقة الاروماتية المجاورة لمجموعة الازو- ميثين(N=CH),اما الثانية فتعزى لبروتون مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الحلقة الاروماتية المجاورة لمجموعة الكاربونيل,كما ظهرت حزم ثنائية ضمن المدى (6.825 -7.799) جزء بالمليون تعزى لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين (Ar-C-H) ، مع ظهور حزمة مفردة عند11.437 تعزى لبروتون مجموعة(N=CH) ،وكذلك ظهرت حزمة مفردة عند8.322 تعزى لبروتون مجموعة الامين (NH) يلاحظ الشكل (6).

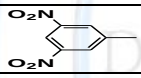
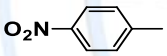
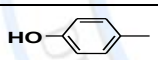


جدول (6): نتائج أمتصاص أطياف الاشعة تحت الحمراء (سم$^{-1}$) للاسترات (3-1)

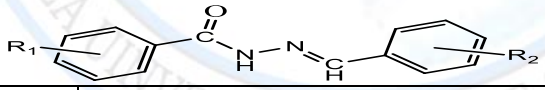
Comp .NO	Ar	IR,(KBr)cm^{-1}					
		ν(C=O)	ν(CH_2) sy./asy.	ν(C-O) sy./asy.	ν(C=C)Ar	ν(=C-H)Ar	Others
1		1731	2939 2981	1080 1277	1627 1465	3092	ν(NO_2) sy.1346 asy.1545
2		1717	2860 2991	1103 1281	1605 1456	3055	ν(NO_2) sy.1348 asy.1525
3		1672	2878 2974	1105 1290	1609 1488	3088	ν(OH) 3219



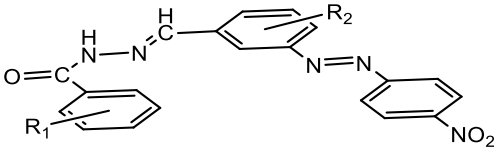
جدول (7): نتائج امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء(سم$^{-1}$) لمشتقات الهيدرازيد(4-6)

Comp. No.	Ar	IR,(KBr)cm^{-1}				
		ν(C=O)	δ(NH)	ν(NH_2) sy. asy.	ν(C=C)Ar	ν(=C-H)Ar ν(O-H)
4		1639	1614	3244 3366	1414 1572	3101 ----
5		1641	1618	3252 3317	1512 1599	3070 ----
6		1624	1535	3199 3301	1593 1508	3001 3467

جدول(8): نتائج امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء(سم$^{-1}$) لمركبات الهيدرازون (7- 14)



Compd. No.	R_1	R_2	IR,(KBr),cm^{-1} Fixed bands in structure							Changed bands in structure
			νN – H	ν(=CH) Ar	νC =O	νC=N.	νC=CAr	νC-N	νO-H	
7	3,5- NO_2	4-OH	3234	3094	1658	1602	1514,1441	1265	3402	ν(NO_2),1344
8	3,5- NO_2	2,4-OH	3385	3042	1643	1618	1580,1441	1252	3445	ν(NO_2),1346,1518
9	3,5- NO_2	2-OH	3288	3090	1647	1610	1578,1485	1271	3358	ν(NO_2),1344,1523
10	4-NO_2	4-OH	3329	3080	1663	1599	1514,1441	1265	3412	ν(NO_2),1344,1549
11	4- NO_2	2-OH	3213	3063	1653	1603	1556,1485	1286	3213	ν(NO_2),1344,1516
12	4-OH	4-OH	3275	3053	1632	1605	1508,1452	1254	3312	----
13	4-OH	2,4-OH	3288	3042	1651	1597	1506,1456	1259	3348	----
14	4-OH	2-OH	3012	3030	1643	1610	1543,1450	1358	3167	----

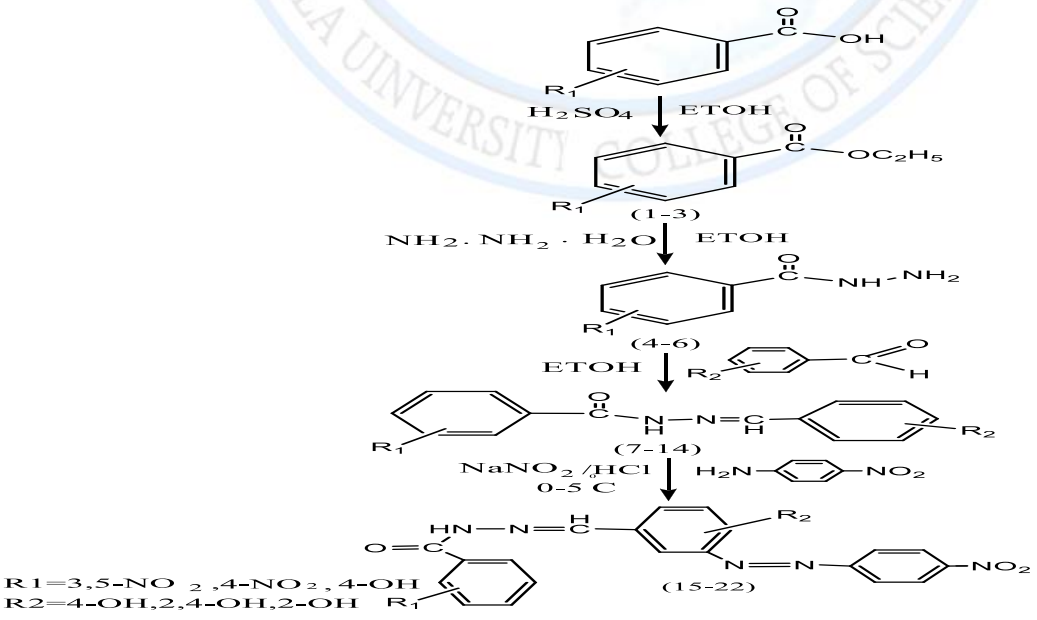


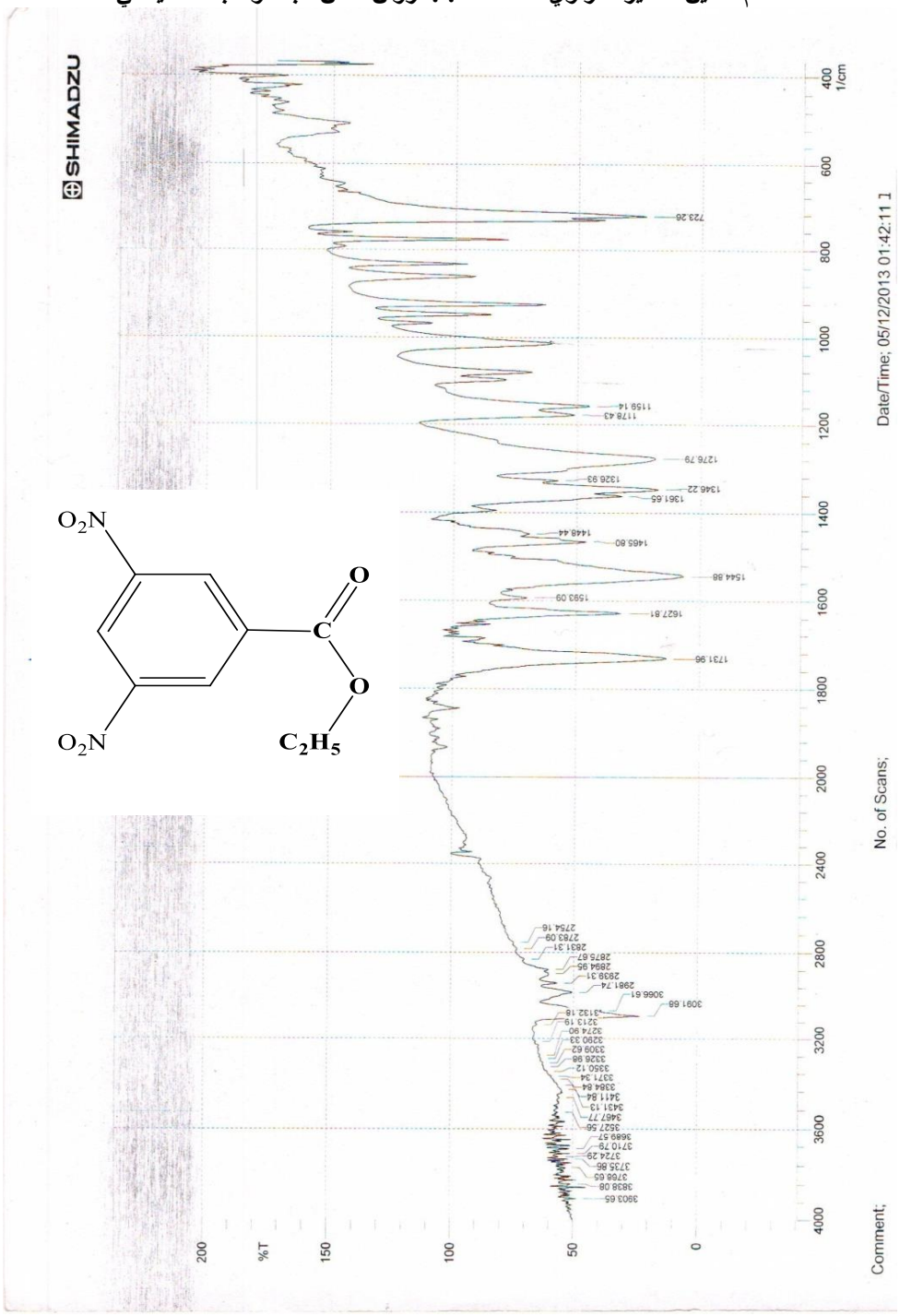
جدول (9) : امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء(سم$^{-1}$)

لـأصباغ الآزو- هيدرازون (15-22)

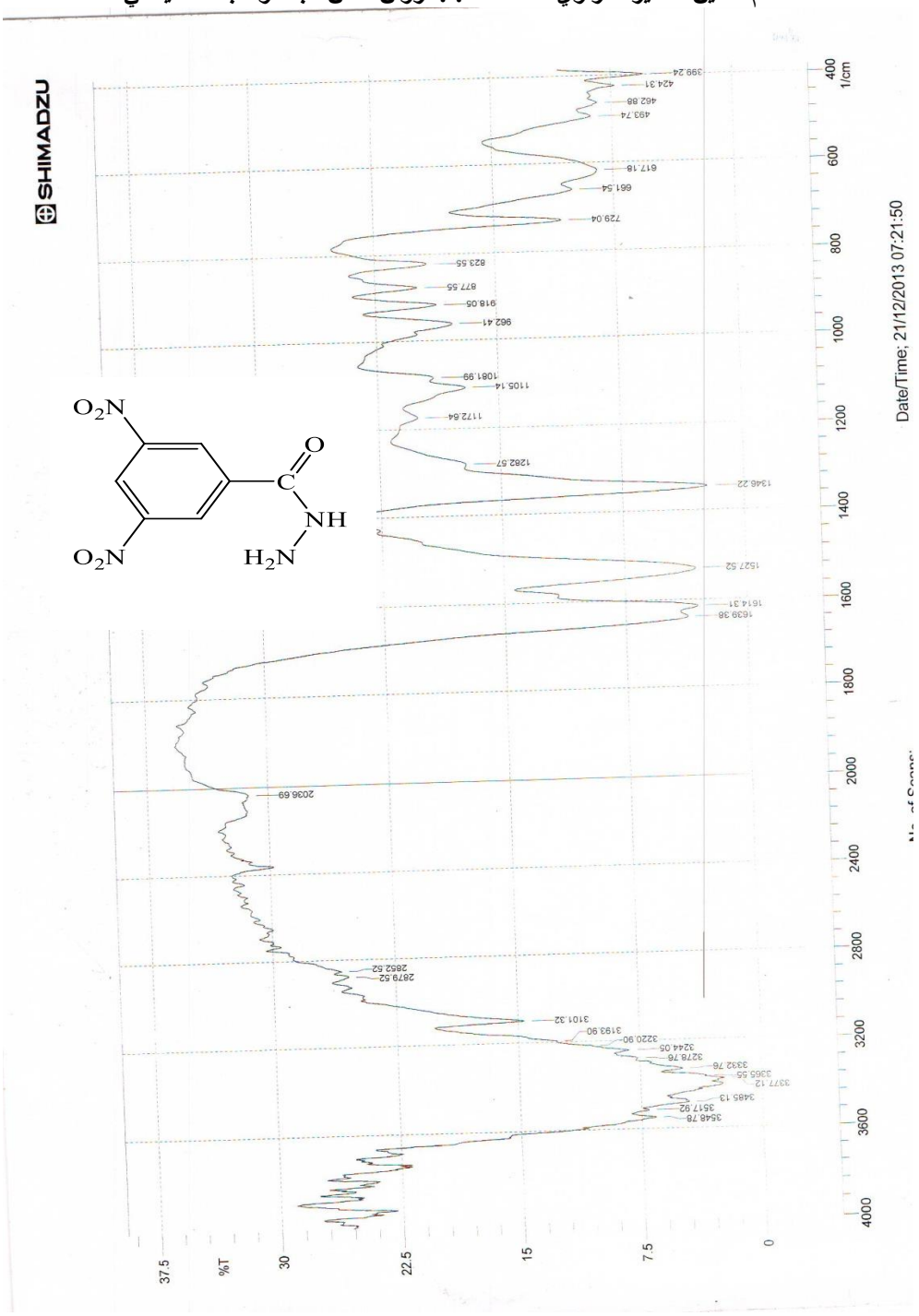
Comp. No	R1	R2	IR,(KBr),cm^{-1} Fixed bands in structure						ν (C-H) Ar	ν NO_2 Sy
			ν O-H	ν C=N	ν C=C Ar	N=N ν	ν C=O	ν C-N		
15	3,5-NO_2	4-OH	3342	1593	1540،1518	1450	1660	1250	3020	1344
16	3,5-NO_2	2,4-OH	3367	1687	1589،1531	1462	1730	1244	3096	1346
17	3,5-NO_2	2-OH	3435	1597	1438،1524	1491	1660	1389	3020	1348
18	4-NO_2	4-OH	3329	1596	1549،1443	1512	1663	1271	3040	1342
19	4-NO_2	2-OH	3417	1595	1442،1514	1478	1658	1385	3030	1346
20	4-OH	4-OH	3418	1595	1516،1438	1465	1678	1385	3061	1348
21	4-OH	2,4-OH	3385	1595	1520’1514	1462	1680	1385	3058	1348
22	4-OH	2-OH	3421	1589	1545،1505	1442	1621	1283	3040	1350

مخطط طرائق التحضير

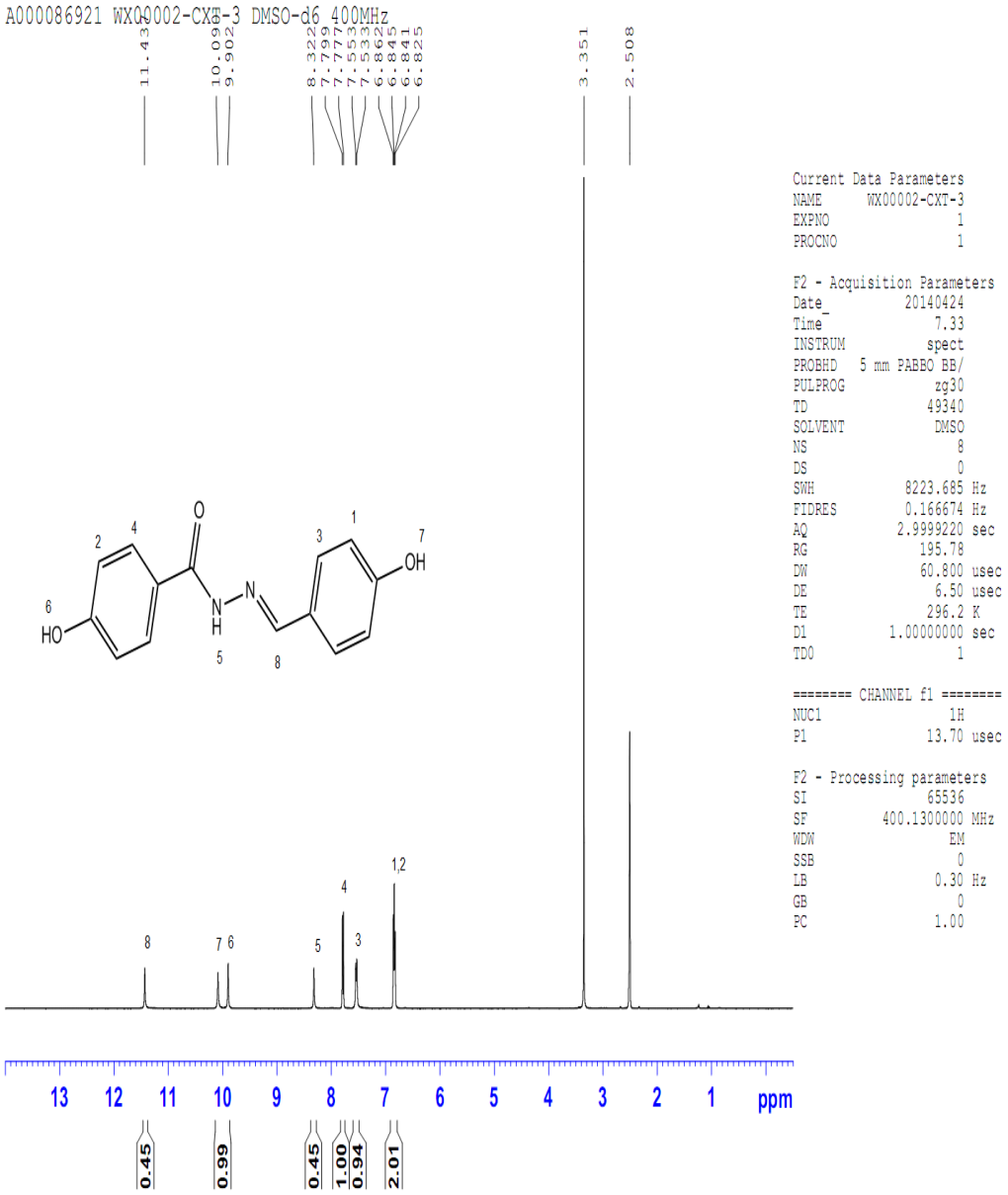




شكل(1)طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب(1)



شكل(2)**طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب(4)**



شكل (3): يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR) للمركب (12)

الأصباغ

القطن بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (4)نموذج المركب(17) مصبوغ بالقطن

نشارة الخشب بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (5)نموذج المركب(17) مصبوغ بنشارة الخشب.

الصوف بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (6)نموذج المركب(17) مصبوغ بالصوف .

القطن بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (7)نموذج المركب(21) مصبوغ بالقطن

نشارة الخشب بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (8)نموذج المركب(21) مصبوغ بنشارة الخشب .

الصوف بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

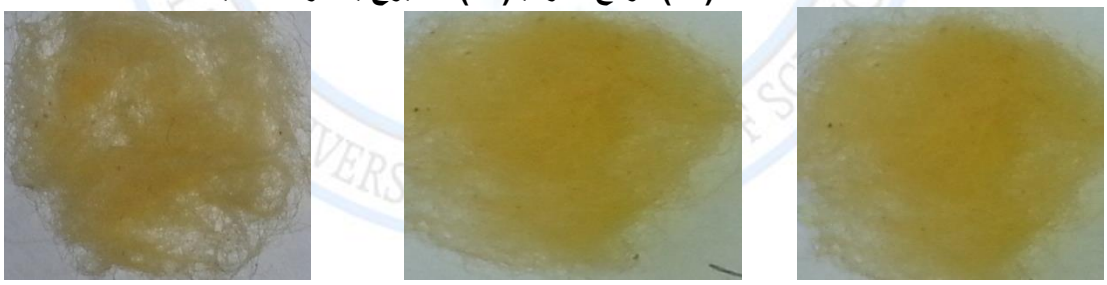
الشكل (9)نموذج المركب(21) مصبوغ بالصوف

القطن بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (10)نموذج المركب(22) مصبوغ بالقطن

نشارة الخشب بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (11)نموذج المركب(22) مصبوغ بنشارة الخشب



الصوف بعد الغسل بالماء بعد الغسل بالصابون بعد الغسل بالزاهي

الشكل (12)نموذج المركب(22) مصبوغ بالصوف

المصادر

1. J. Zhao., ***Ph. D. Thesis***, University of Munchem (2003).
2. O.S. Senturek, S. Sert, U. Ozdemir, Z. Naturforsh., ***Z. Anorg Allg. Chem***. 58b, 1124-1127 (2003).
3. R.Abdul-Alsator Abrahem., ***M.Sc. Thesis***, University of Mosul, Mosul, Iraq (2006).
4. R. J . Fessenden and J . S .Fessenden ., " Organic Chemistry " , 4th Edition , ***Cole Publishing Company , Pacific Grove , California***, 2 (1990) .
5. H. Zollinger ., " Color Chemistry " , ***2nd Edition , VCH ,Weinheim ,*** (1991) .
6. N. Birbicer, M. Kurtoglu and S. Serin***., Synth. React. Inorganic Met. Org. Chem*** , 29, 1453, (1999).
7. L. Q. Zhang, Y. Luo, D. D. Song and G. H. Lu***., AOAC. Int,*** 85 (2), 45 (2002).
8. A .Penchev,and N .Gadjiv., Dyes and Pigments, 19, 133 (1992).
9. F.M .Mohrab, and S.M. Sherriff., American Dye Stuff Reporter, 81, 43 (1992).
10. H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn., ***J. Am. Chem. Soc***, 109 (21), 6561-6563, (1987).
11. A. T. Peters and H. S. Freeman., ***"Color Chemistry"***, Elsevier Science, London , 286 (1991).
12. H. P. Klugand, A.Jee***.,Dyse and Pigments, Ching Great Vista Chem***,2,20,(2004).
13. H.Dincalp, F.Toker, L.Toker,L.Durucaco,N.Aucubasi,S.Icili.,***Dyes and Pigments***,75,77(2007).
14. N.M.Zeki***.,M.Sc.Thesis***,University of Mosul, Mosul,Iraq(2004).
15. I.A, Vogel., ***" A Text book of practical organic Chemistry"***, 3rd Ed, Long man Group, LTD, London, 181,pp ,710 (1974).
16. W. Bak , C.N. Haksar and J.F.W, Mcomic.,***J. Chem. Soc***,pp170 (1950).
17. M.M. Dutta, B. N. Goswami and J.S. Kataky., ***J. Heterocyclic Chem.,*** 23, 793 (1986).
18. A. Ann and S.Karakash., ***Indian J. of org. Chem***. Vol. 6, No. 10, (2008).
19. S. Mitra., ***"Macromolecular dyes- Synthetic Strategies"***, Plenum, P. 185(1984).