تحضير مركبات اروماتية جديدة متعددة المجاميع الهيدروكسيلية للبنزين وبعض مشتقاته

Synthesis Of New Poly Hydroxy Aromatic Compounds For Benzene And Some Its Derivatives

حلا شخيرلهيمص، سعدون عبدا لله

جامعة بابل – كلية العلوم ، جامعة بابل – كلية العلوم

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير مركبات اروماتية متعددة المجاميع الهيدروكسيلية للبنزين وبعض مشتقاته ، من المحتمل إنها تمتلك فعالية بايولوجيه بالاضافه إلى إن لها تطبيقات في صناعة الوقود والعطور والدواء ولغرض الحصول على هذه المركبات تم أولا تحضيراستركليسرول ثلاثي الفورمات من خلال مفاعله ١مول من الكليسرول مع ثلاث مولات من حامض الفورميك وبوجود العامل المساعد من اجل تفاعل مجاميع الهيدروكسيل على المواقع ١و٢ و٣ Poly vinyl benzene sulphonic acidلتكوين استر كليسرول ثلاثي الفورمات ،بعد تحضير المركب تم مفاعلته مع المركبات الاروماتية (البنزين التلوين، كلوروبنزين ، بروموبنزين ،بارازايلين) وبوجود العامل المساعد سيليكات الألمنيوم لتحضير ، بعد المركبات (A_1–A_5) ذلك تم تحللها مائيا وبوجود العامل المساعد حامض الهيدروكلوريك لتحضير المركبات آلاتية:-

1. 2-Phenyl propane-1,2,3-triol. (A_7)
2. 2,2´-(p- phenylene)- propane-1,2,3-triol.(A_8)
3. 2-(4-Chloro phenyl)-propane-1,2,3-triol.(A_9)
4. 2-(4-Bromo phenyl)-propane-1,2,3-triol.(A_{10})
5. 2-(2,5-Dimethyl phenyl)-propane-1,2,3-triol.(A_{11})

تم دراسة وتشخيص المركبات المحضرة بوساطة أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (H^1NMR) وتحليل العناصر (C.H.N) ، وقد تم حساب نسبة المنتوج لكل المركبات المحضرة وقياس درجة غليانها .

Abstract

In this research involved the preparation of many aromatic compounds Contained poly hydroxyl groups for Benzene derivatives ,the compounds may have biological activity and large application in drugs , fuels , fragrances , To achieve this objective , glycerol triformate was synthesized first by treatment of glycerol [1] with 3 moles of formic acid by using Catalyst Poly vinyl benzene sulphonic acid ,The hydroxyl group at C-1 , C-2 and C-3 were converted in to glycerol triformate ester, the resulting ester Glycerol triformate was reacted with aromatic compounds which include (Benzene, Toluene , Chloro benzene , Bromo benzene , P-xylene) in presence of Aluminum Silicate as a catalyst. After the preparation of the compounds, they were hydrolyzed in the presence of hydrochloric acid as a catalyst to give the following new compounds were obtained:-

1. 2-Phenyl propane-1,2,3- triol. (A_7)
2. 2,2´-(p- phenylene)- propane-1,2,3-triol.(A_8)
3. 2-(4-Chloro phenyl)-propane-1,2,3-triol.(A_9)

2-(4-Bromo phenyl)-propane-1,2,3-triol.(A_{10}) 4.

5. 2-(2,5-Dimethyl phenyl)-propane-1,2,3-triol.(A_{11})

All compounds studied and characterized by H^1 NMR , IR and C.H.N, the ratio of the product is estimated for all the preparation compounds , and boiling point is also measured.

المقدمة

تفضل تفاعلات الالكلة منذ البداية بواسطة تفاعلات Friedel Graft عام ١٨٧٧ (Kar,2004)الكلة فريدل كرافت هي تفاعلات مهمة صناعيا تستخدم لإنتاج مركبات اروماتية جديدة (Chiu,2004)عن طريق تكوين أصرة كاربون – كاربون في الحلقات الاروماتية(Numerate,1991).وتستخدم بشكل واسع في التخليقات الكبيرة لكيمياء البترول (Samuel,1994) تعتمد على المحفزات الحامضية المستعملة مثلHF و H_2SO_4 و

$AlCl_3$ وغيرها ' أن الفصل والمعالجة باستخدام هذه المحفزات الحامضية يكون صعب لوجود بيئة غير مرغوبة بالإضافة إلى تأثيرها على الصحة والسلامة لذلك كرس الجهد إلى استعمال حوامض صلبة مثل الزيوليتات كوسائل جديدة لتحفيز تفاعلات الالكلة ، إن تفاعلات الالكلة باستخدام الزيوليت أجريت عام ١٩٩٦ من قبل Hummus Luopebone ، تطورت الكلة فريدل كرافت للارينات والارينات الغير متجانسة باستخدام الستايرين أو كحول الاليل بدل من هاليدات البنزايل باستعمال حوامض لويس مثل $SnCl_4$ و $BeCl_2$ و BF_3 (Rueping,٢٠١٠).

اكتشف الكليسرول عام ١٧٧٩ من قبل Scheele (Appleton and Simmons , 2007) . وبعد دراسات لاحقة حصل (Oherreul) على الكليسرول من تحلل الدهون بواسطة القاعدة (Lehninger,1993) . ويعتبر احد أنواع الكحولات المتعددة الهيدروكسيل وهو احد النواتج العرضية لمصانع الزيوت والمنظفات) William Reusch, 2007, Kazak , 2005) . كما انه يتكون بكميات صغيرة في عملية التخمر الكحولي للسكر، وهو مركب متوفر محليا (Lange, 2010) . وان للكليسرول أهمية كبيرة للتفاعل مع المجاميع الوضيفية المختلفة لاحتوائه على ثلاث مجاميع هيدروكسيل قطبية اى بامكانة إن يتحد مع المجاميع القطبية مثل الحوامض الكاربوكسلية والأمينات والنتريلات والأملاح وغيرها ، وله القدرة على تكوين سلاسل البوليمرات (Imyanitov , 1993). أن الإنتاج المتزايد واستعمال الحوامض الدهنية في القرن الماضي في الغذاء ومستحضرات التجميل ، وفى صناعة الدواء (Iversen, 2001 , Murray, 2003) Imyanitov , 1990 ., أدى إلى استعمال الكليسرول بشكل واسع لأنه غير سام ، قابل للتفسخ، مستقر، وهذه الخواص تجعله ملين ومرطب ، زيت تشحيم (Kushner 2005, Hang 2000). ومضاد للتجميد . (Raymon ,1995) ويضاف إلى التبغ ويستعمل في مكونات السيجارة (Levy, 2006) . إن البنزين ياتى بالدرجة الثانية بعد الانلين من حيث ضمان إنتاجه في العالم وأهميته الصناعية (Bruckner, 2002) . وان مركباته واسعة الانتشار والاستعمال ضمن المجالات إلى يستعمل فيها تحضير مركبات التلوين(Cary, 2006) . ويعتبر من أهم المركبات العطرية الذي يدخل في التخليق العضوي مثلا تخليق الكيومين وفى صناعة الهكسان (المواد اللدنة) والانلين(المواد الملونة) والفينول (المواد اللدنة والمتفجرات) كذلك يستخدم كمذيب في وسطيات التفاعلات الكيميائية (Kasria , 1982) . و يستعمل كمادة خام لعدد من المنتجات اليومية مثل البلاستك و المنظفات والأصباغ (Gilman , 1994).

طريقة العمل

١-تحضير كليسرول ثلاثي الفورمات (Saadon , 2009)

1-Preparation of Glycerol tri formate

وضع (1g) من العامل المساعد (poly (vinyl benzene sulphonic acid في دورق دائري القعرمجهز بمكثف مائي،أضيف إليه (1mol ، 24.2 ml) من الكليسرول مع (112.2ml ،3mol) من حامض الفورميك و (150ml) من البنزين ، ثم صعد المزيج (3 ساعات) مع التحريك المستمر بمحرك مغناطسى في درجة حرارة (80-75) °م ،تم التخلص من المذيب بتبخيره تحت ضغط مخلخل وتكونت مادة لزجة صفراء اللون ، وبنسبة منتوج % 80 ، ودرجة غليان C^0(217-215) .

2- تحضير ٢-أريل-3,2,١- بروبيل ثلاثي الفورمات

2-Preparation of 2- aryl-1,2,3-propyl triformate

وضع (1g) من العامل المساعد(سيليكات الألمنيوم) في دورق دائري القعرذى ثلاث فتحات مجهز بمكثف مائي، ثم سخن لمدة (15دقيقة) إلى درجة حرارة (80-75)°م، أضيف إليه (1mol، 9.28ml) من المركب كليسرول ثلاثي الفور مات مع(1mol) من أحدى المركبات الاروماتية(البنزين، التلوين، كلوروبنزين ، بروموبنزين ، بارازايلين)أضيف كل مادة قطرة فقطرة بعد كل دقيقة،ثم صعد المزيج (نصف ساعة) مع التحريك المستمر بمحرك مغناطسى في درجة حرارة (80-85)°م، تكونت عجينة صفراء اللون ثم أضيف (150ml) ماء بارد إلى مزيج التفاعل ، ترك التفاعل لمدة ١٠ دقائق في درجة حرارة الغرفة حتى انفصلت طبقتين ، ثم أستخلص الناتج بالايثر على مراحل ثلاث ، ثم جفف الناتج بكمية قليلة من كبريتات المغنسيوم اللامائية ، رشح بعدها الناتج ، تم التخلص من المذيب بتبخيره تحت الضغط المخلخل .

٣- تحضير المركبات ٢-أريل كليسرول

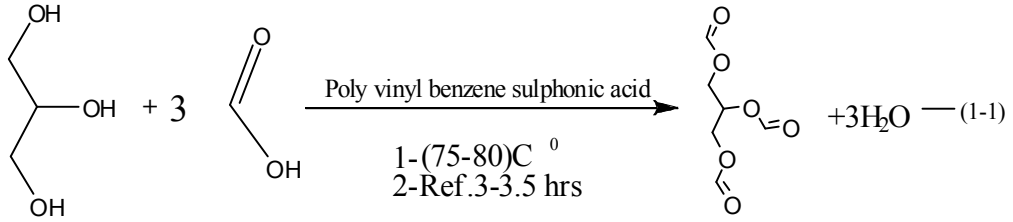
3- Preparation of 2- Aryl Glycerol

أضيف (4 ml) من الاسترات المحضرة الى (55.5 ml) من محلول(0.054M) حامض الهيدروكلوريك المذاب في 100 ml ماء مقطر في دورق دائري القعرمربوط بمكثف عاكس ، صعد المحلول لمدة ساعة واحدة في حمام مائي بدرجة ١٠٠ م˚، تم استخلاص الطبقة العضوية (4 x ١٠ml) بالأثير ، جففت بكمية قليلة من كبريتات الكالسيوم اللامائية ، يعدها رشح المحلول حيث حصل على طبقة زيتية .

النتائج والمناقشة

١-تشخيص المركب كليسرول ثلاثي الفورمات

تم اختيار الكليسرول وهو كحول متعدد الهيدروكسيل ،إذ يمكن الحصول من خلاله على المركب كليسرول ثلاثي الفورمات من خلال تفاعل الكليسرول مع٣مولات من حامض الفورميك وبوجود العامل المساعد Poly vinyl benzene sulphonic acid

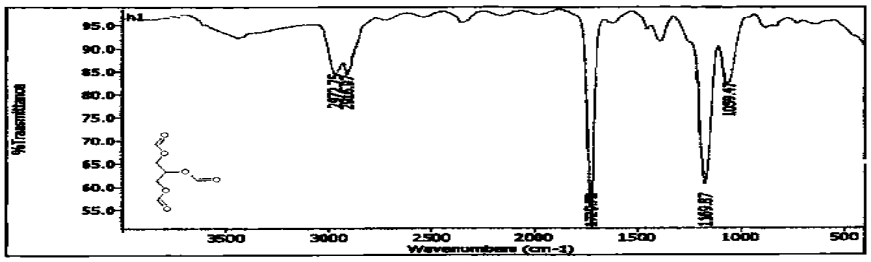


Glycerol Formic acid Glycerol triformate

(A)

والسبب في استعمال هذا العامل المساعد هو سهولة التعامل معه لأنه يتطابق مع شروط الكيمياء الخضراء وسهولة فصله وكلفته الاقتصادية المنخفضة والحصول على منتوج عالٍ من سائل زيتي اصفر اللون . تمت متابعة سير التفاعل بوساطة كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة(T.L.C) وباستخدام المذيب (البنزين – الميثانول) وبنسبة (9.6: 0.4) والمظهر هو بخار اليود وقد ظهرت قيمة R_f تساوي (0.93) وكانت نتائج تحليل العناصر (C.H.N) مقاربة للنتائج المحسوبة جدول(١-٢).

شخص الاستر الناتج من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء ومقارنته مع طيف الكليسرول ، لوحظ اختفاء حزم امتصاص مط مجاميع الهيدروكسيل عند cm^{-1}(3400) وكذلك ظهور حزمتي تردد مط جديدة تعود إلى مجموعة الاستر (C–O)عند cm^{-1} (1169, 1059) في حين اطهرت مجموعة الكاربونيل الالديهايدية (CHO) حزمة اهتزاز مميزة عند cm^{-1}(1729.72) فضلا عن ظهور حزمتي امتصاص عند cm^{-1} (2916,2972) تعود إلى مط أصرة (C–H) الاليفاتية والجدول (1–1) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء لأستر كليسرول ثلاثي الفورمات ، كما موضح في الشكل (1)

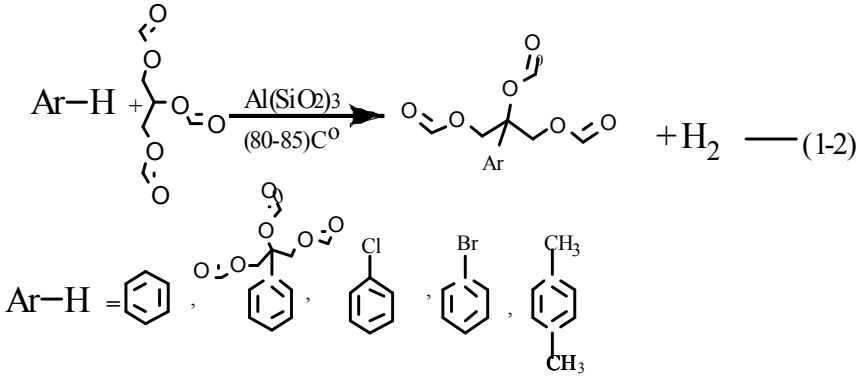


Figure(1) IR Spectrum of Glycerol triformate

2- تحضير وتشخيص ٢-أريل-3,2,١- بروبيل ثلاثي الفورمات(A_5–A_1)

2-Preparation of 2- aryl-1,2,3-propyl triformate

تم تحضر المركبات من خلال معاملة ١مول كليسرول ثلاثي الفور مات مع ١مول من المركبات الاروماتية (البنزين ، التلوين ، كلوروبنزين ، بروموبنزين ، بارازايلين) بوجود العامل المساعد سيليكات الالومينوم كما في المعادلة الآتية:-



تمت متابعة سير التفاعل بوساطة كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) وباستخدام عدة مذيبات وتم الحصول على أفضل مذيب بنزين –خلات الاثيل وبنسب مختلفة والمظهر هو بخار اليود وقد ظهرت قيمة R_f مختلفة وتكون المركبات(A_6–A_1) وكانت نتائج تحليل العناصر (C.H.N) مقاربة للنتائج المحسوبة جدول(١-٤). تم تشخيص المركب الناتج من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء ومقارنته مع طيف الكليسرول ثلاثي الفور مات حيث لوحظ ظهور حزم امتصاص جديدة في المواقع الآتية:-

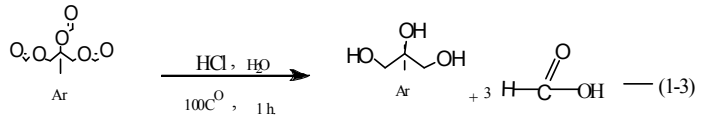
cm^{-1}(3028) تعود إلى مط أصرة (C–H) الاروماتية، cm^{-1} (1720) التي تمثل مط مجموعة كاربونيل الاستر بالإضافة إلى حزم الامتصاص الأخرى.والجدول (1–٣) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات كما في الإشكال (١–19)

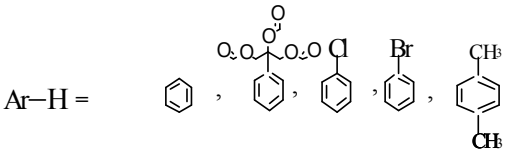
أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات فقد أعطت إشارة مفردة (S) في الموقع (δ8.04 ppm) التي تعود إلى بروتونات الالديهايد إما بروتونات المثيلين فقد أظهرت إشارة مفردة (S) في الموقع (δ4.69 ppm) ، وبالنسبة لبروتونات حلقة البنزين ومشتقاته فقد ظهرت في شكل إشارة مفردة وإشارة ثنائية.

٣- تحضير وتشخيص ٢-أريل-بروبان-١,٢,٣- ترايول

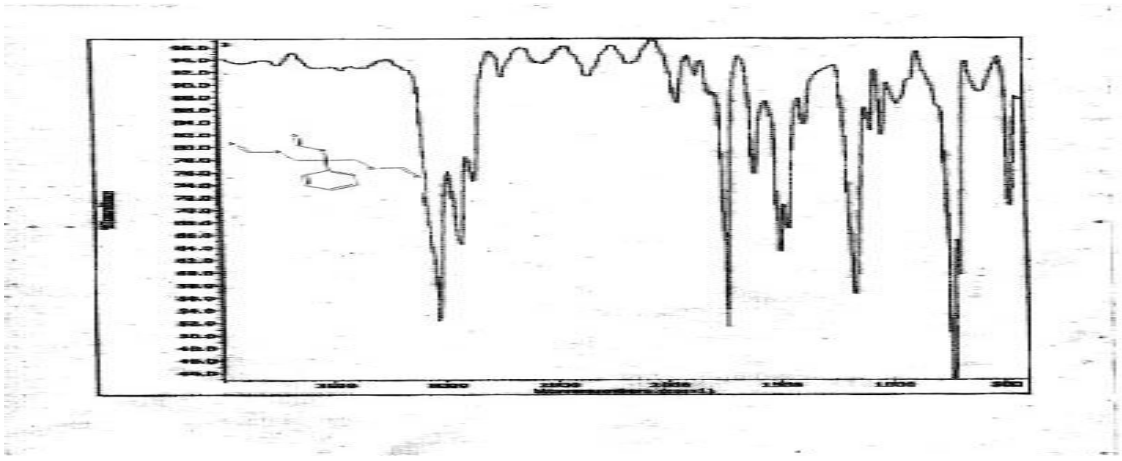
3-Preparation of 2- aryl-propane-1,2,3-triol

تم تحضر المركبات من خلال تسخين ١ مول **من** الاسترات المحضرة مع ٣ مول من محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة $100C^{o}$.كما في المعادلة التالية:-

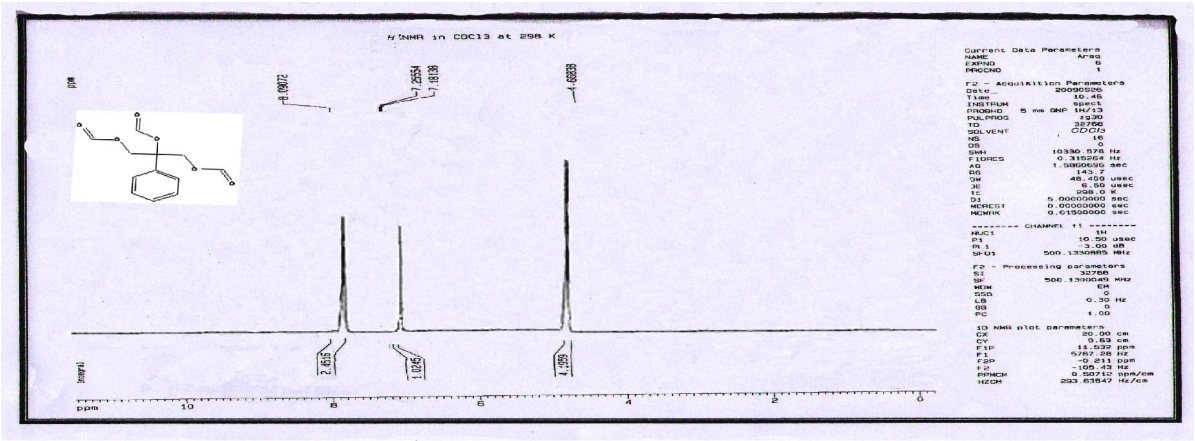




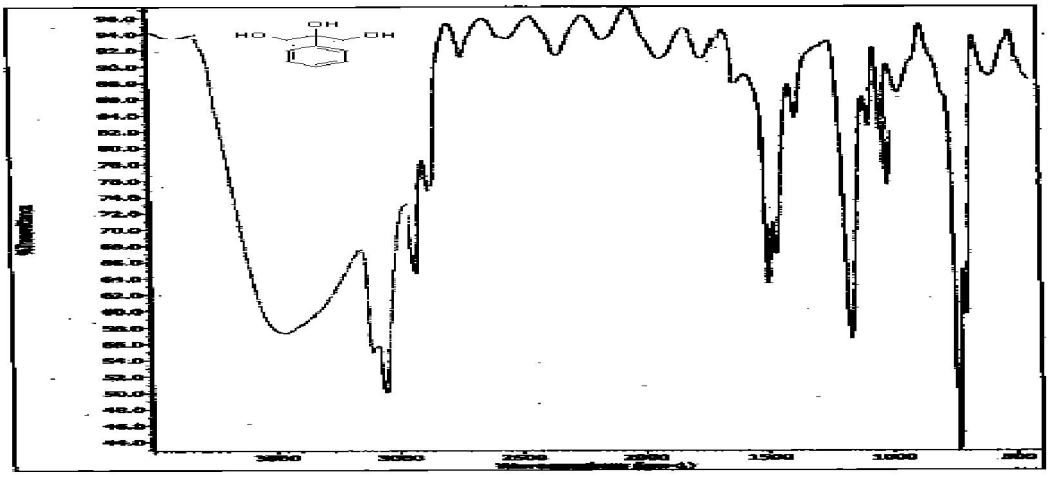
تمت متابعة سير التفاعل بوساطة كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) وباستخدام عدة مذيبات وتم الحصول على أفضل مذيب هو كلورفورم–ميثانول وبنسب مختلفة والمظهر هو بخار اليود وقد ظهرت قيمة R_fمختلفة وتكون المركبات(A_{12}–A_7) تم تشخيص المركبات من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر(C.H.N) , لوحظ اختفاء مط مجموعةالكاربونيل وظهورحزمة جديدة ومميزة عند (3425– 3500)Cm^{-1} تعود إلى مط مجموعة الهيدروكسيل ، بالإضافة إلى حزم الامتصاص الأخرى.كما مبين في الأشكال الآتية:-



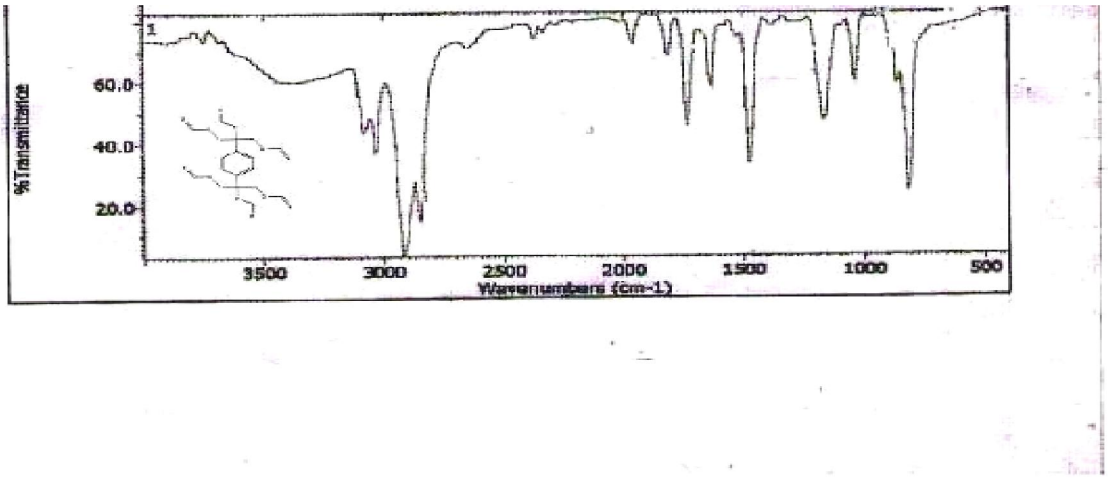
Figure(2) IR Spectrum of 2-phenyl-1,2,3-propyl triformate(A_1)



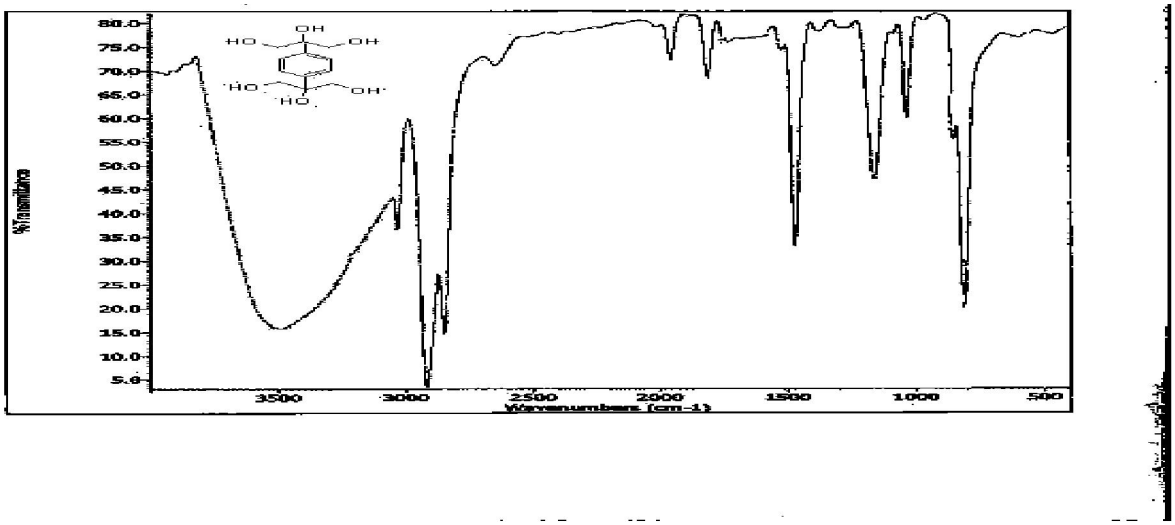
Figure(3) H^1NMR of 2-phenyl-1,2,3-propyl triformate(A_1)



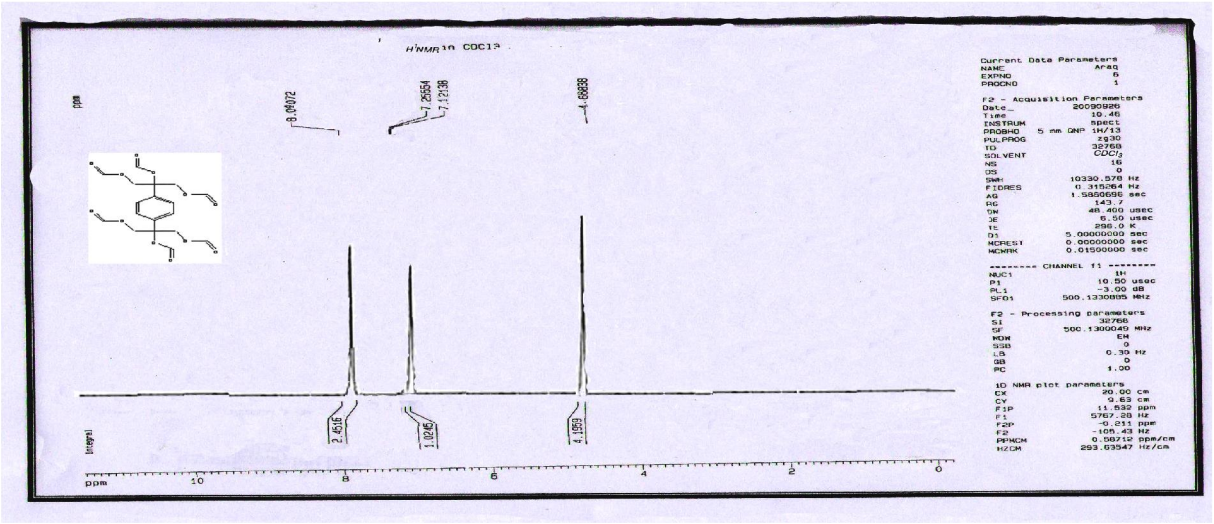
Figure(4) IR Spectrum of 2-Phenyl propane-1,2,3-triol (A_7)



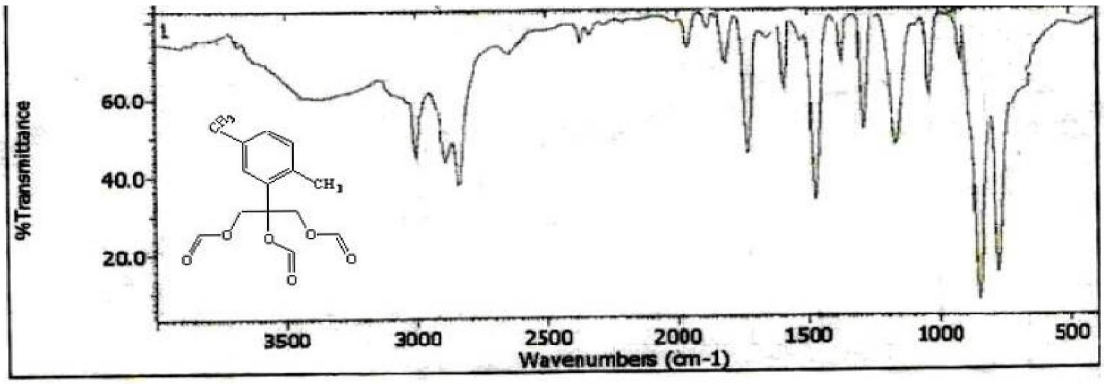
Figure(5) IR Spectrum of 2,2´-(p-phenylene)-1,2,3-bis propyl triformate(A_2)



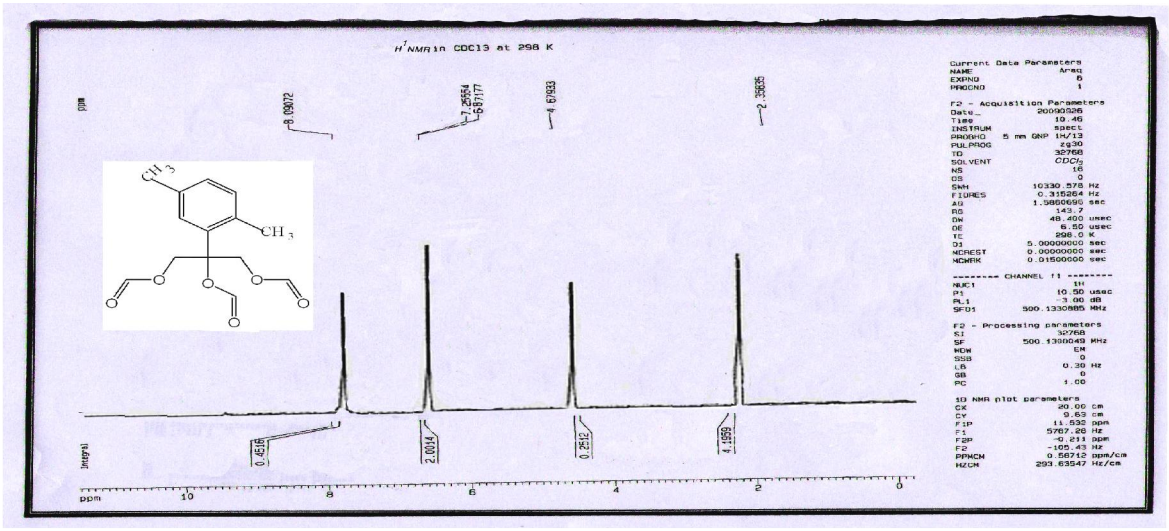
Figure(6) IR Spectrum of 2,2´-(p- phenylene)- propane-1,2,3-triol(A_8)



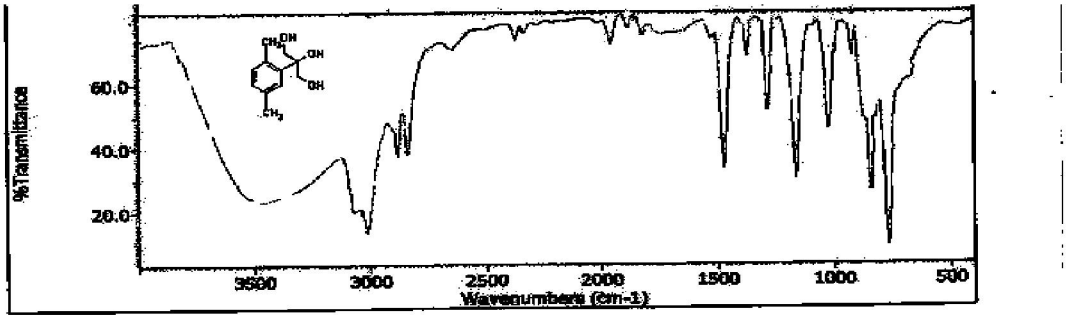
Figure(7) H^1NMR of 2,2´-(p-phenylene)-1,2,3-bis propyl triformate(A_2)



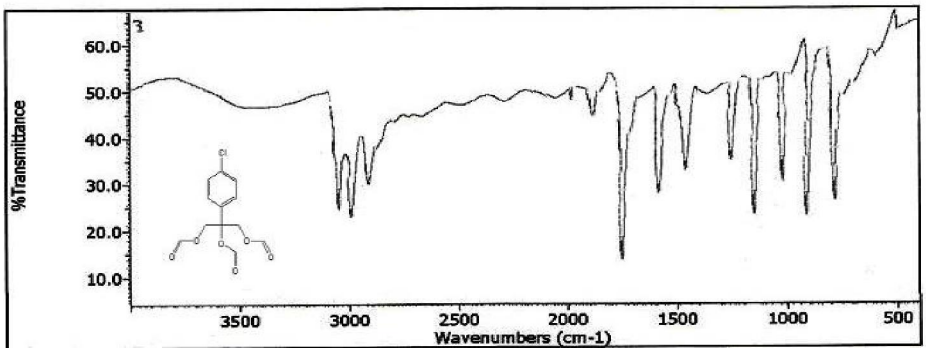
Figure(8) IR Spectrum of 2-(2,5-Dimethyl phenyl)- 1,2,3-propyl triformate(A_4).



Figure(9) H^1NMR of 2−(2,5−Dimethyl phenyl)− 1,2,3−propyl triformate(A_4)

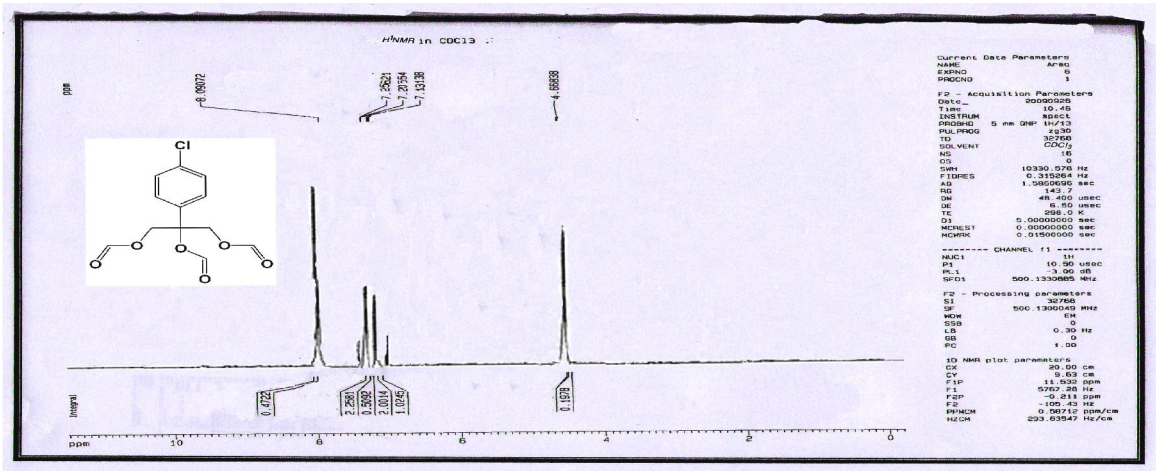


Figure(10) IR Spectrum of 2−(2,5−Dimethyl phenyl)−propane−1,2,3−triol(A_{11})

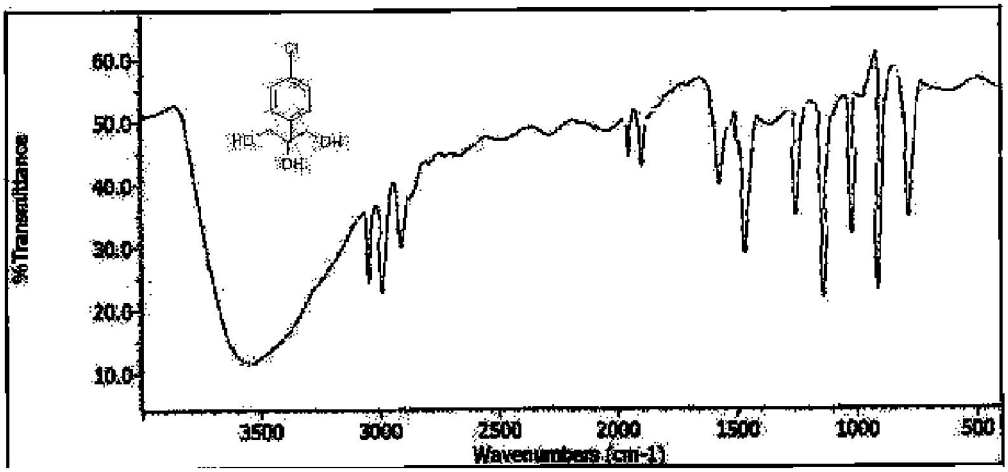


Figure(11) IR Spectrum of 2-(4-Chloro phenyl)- 1,2,3-propyl triformate(A_5)

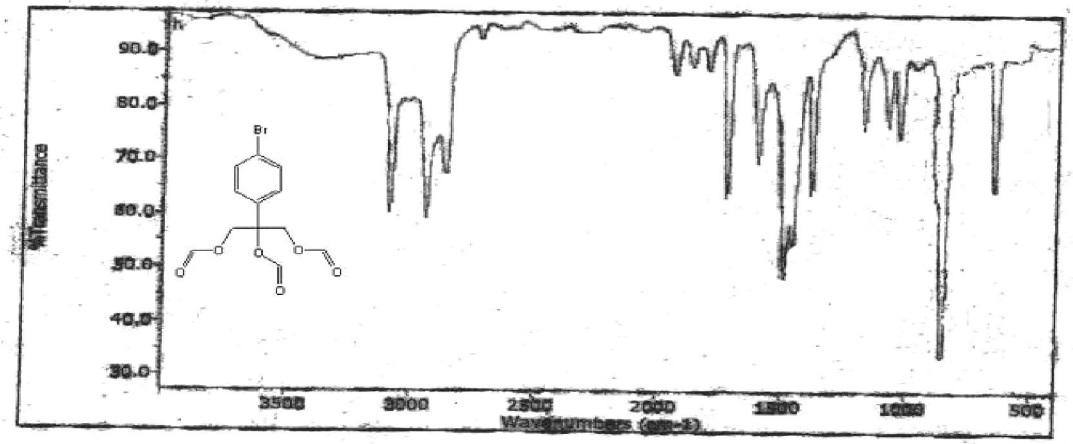
.



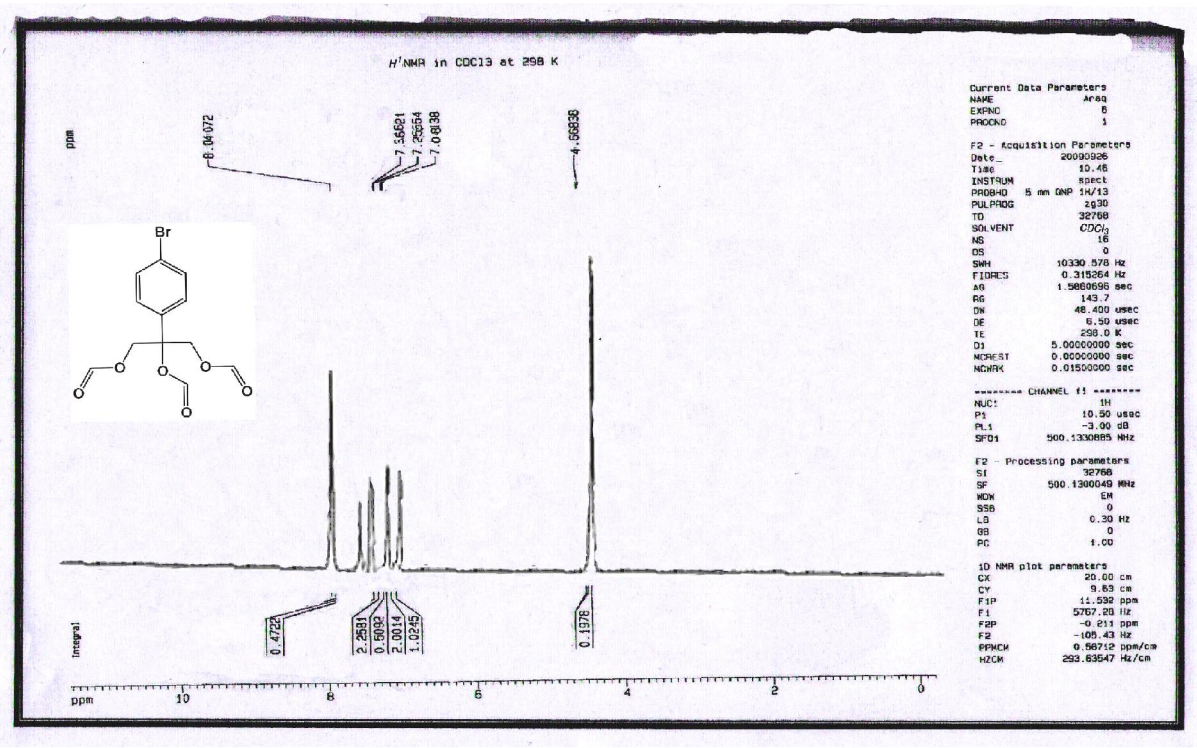
Figure(12) H^1NMR of 2-(4-Chloro phenyl)- 1,2,3-propyl triformate(A_5).



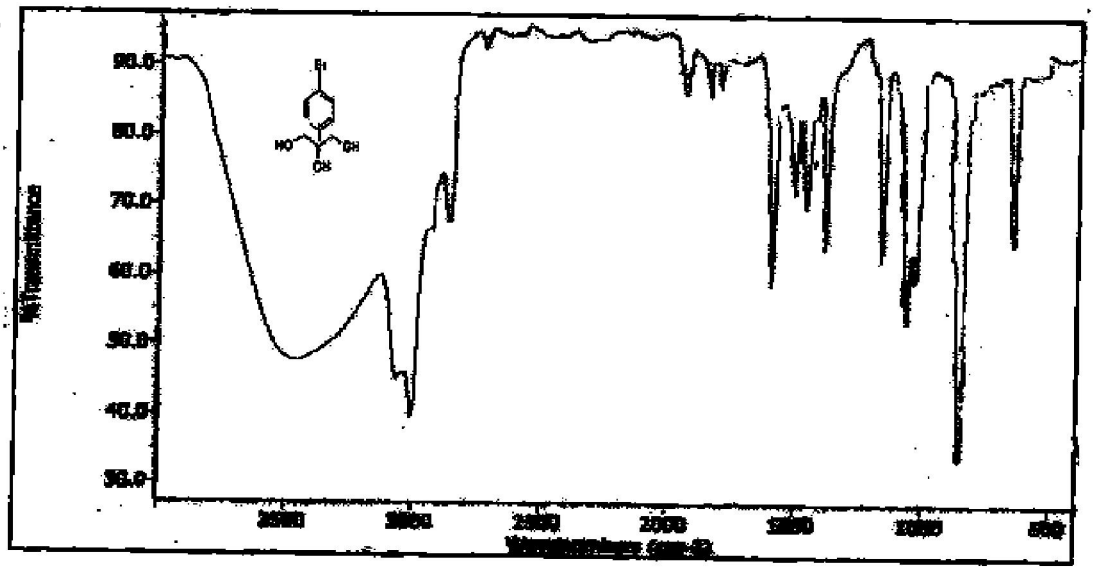
Figure(13) IR Spectrum of 2-(4-Chloro phenyl)- propane-1,2,3-triol(A_9)



Figure(14) IR Spectrum of 2-(4-Bromo phenyl)- 1,2,3-propyl triformate(A_6).



Figure(15) H^1NMR of 2-(4-Bromo phenyl)- 1,2,3-propyl triformate(A_6).



Figure(16) IR Spectrum of 2-(4-Bromo phenyl)- propane-1,2,3-triol(A_{10})

جدول (1-1): أمتصاصات (I.R) للمركبات المحضرة($A-A_5$)

ν(others) cm^{-1}	ν(C=C) cm^{-1}	ν(C-H) OOP. cm^{-1}	ν(C-O) cm^{-1}	νCH_2 cm^{-1}	ν(C=O) Ester cm^{-1}	$\nu(C-H)_{al.}$ cm^{-1}	ν(C-H) cm^{-1}	Comp.	Co No.
٠	٠	٠	1169 1059	٠	1729.72	2916 2972	٠	$C_6H_8O_6$	A
νC-H ip1225, 1034	1603 1494 1461	695,728	1225 1034	1494 1461	1720	2930asy. 2868sy.	3028	$C_{12}H_{12}O_6$	A_1
νC-H ip1125, 1060	1475 1609	840	1125 1060	1475	1725	2925 2836	3064 3032	$C_{18}H_{18}O_{12}$	A_2
νC-Cl ar.St. 1125 νC-Cl ar. 735 νC-H ip1020,	1596 1450	895 760	1245 1015	1480 1460	1718	2950 2860	3025	$C_{12}H_{11}O_6Cl$	A_3
νC-Br ar.St.1035 νC-Br ar. 620	1560 1500 1440	875	1240 1135	1440 1400	1722	2925 2830	3060	$C_{12}H_{11}O_6Br$	A_4
νC-H ip1030 νCH_3 1360	1575 1465	780 875	1240 1135 1030	1465	1718	2920 2830	3020	$C_{14}H_{16}O_6$	A_5

جدول رقم (١-٢) يبين التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للمركبات المحضرة($A-A_5$)

N%		H%		C%		رقم المركب
Fou.	Calc	Fou.	Calc.	Fou.	Calc.	
٠	٠	4. 49	4.54	40.85	40.9	A
٠	٠	4.64	4.71	57.09	57.14	A_1
٠	٠	4.17	4.22	50.65	50.70	A_2
٠	٠	3.76	3.83	50.18	50.26	A_3
٠	٠	3.24	3.32	43.41	43.5	A_4

جدول (1-٣): أمتصاصات (I.R) للمركبات المحضرة(A_7-A_{11})

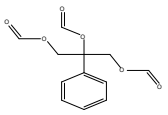
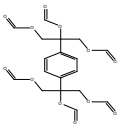
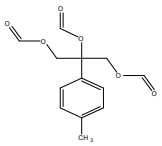
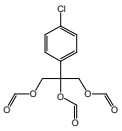
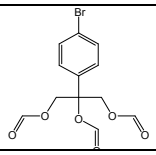
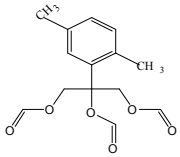
ν (others) cm^{-1}	ν (C=C) cm^{-1}	ν (C-H) $_{OOP.}$ cm^{-1}	ν (C-O) $_{alc.}$ cm^{-1}	ν CH_2 cm^{-1}	ν (C-H)$_{al.}$ cm^{-1}	ν (C-H) $_{ar.}$ cm^{-1}	ν (O-H) cm^{-1}	Comp.	Co No.
νC-H ip 1225,1034	1500 1494 1461	697 727	1225 1034	1494 1461	2935 asy. 2880sy.	302٧	3500	$C_9H_{12}O_3$	A_7
νC-H ip 1140,1060	1475	810	1140 1060	1475	2925 2875	3032	3500	$C_{12}H_{18}O_6$	A_8
νC-C ar. 1125 νC-Cl ar. 775, νC-H ip	1596 1450	895	1160 1020 1265	1450	2985 2890	3037	٣٥٢٥	$C_9H_{11}O_3Cl$	A_9
νC-Br ar.St. 1035 , νC-Br ar.620	1600 1500 1450	875	1240 1140 1035	1450 1400	2875	3005	٣٤٦٥	$C_9H_{11}O_3Br$	A_{10}
νC-H ip1030 νOH ,, νCH_3 1360	1575 1465	775 875	1240 1135 1030	1465	2900 2835	3025	٣٤٥٠	$C_{11}H_{16}O_3$	A_{11}

جدول رقم (١-٤) يبين التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للمركبات المحضرة(A_7-A_{11})

N%		H%		C%		رقم المركب
Fou.	Calc.	Fou.	Calc.	Fou.	Calc.	
0	0	7.06	7.14	64.21	64.28	A_7
0	0	6.89	6.97	55.73	55.81	A_8
0	0	5.34	5.43	53.25	53.33	A_9
0	0	4.36	4.45	43.67	43.74	A_{10}
0	0	8.09	8.16	67.26	67.34	A_{11}

جدول ١-٥ أمتصاصات (H^1 NMR) للمركبات المحضرة (A_7-A_2)

($CDCl_3$ Solvent)

No.	compound	Notes
A_2		δ 8.09 ppm (s, 1H_1 , CHO) δ 4.66ppm (s, 2H ,CH_2) δ 7.18 ppm (s, 5H,benzene ring)
A_3		δ 8.04 ppm (s, 1H_1 , CHO) δ 4.68ppm (s, 2H ,CH_2) δ 7.12 ppm (s, 4H,benzene ring)
A_4		δ 8.09ppm (s, 1H_1 , CHO) δ 4.67ppm (s, 2H ,CH_2) δ 7.08,6.99 ppm (d, 4H , benzene ring) δ 2.35 ppm (s, 3H , CH_3)
A_5		δ 8.09 ppm (s, 1H_1 , CHO) δ 4.66ppm (s, 2H ,CH_2) δ 7.13,7.20 ppm (d, 4H , benzene ring)
A_6		δ 8.04 ppm (s, 1H_1 , CHO) δ 4.66ppm (s, 2H ,CH_2) δ 7.08,7.36 ppm (d, 4H , benzene ring)
A_7		δ 8.09 ppm (s, 1H_1 , CHO) δ 4.67ppm (s, 2H ,CH_2) δ 6.87 ppm (s, 3H , benzene ring) δ 2.35 ppm (s, 6H , 2CH_3)

References

Appleton H.A. and Simmons W. H., (2007), The Hand Book of Soap Manufacture , 1st.ed. , London **.** p.6.

Mechanisms , ,Reaction Bruckner R.,(2002), Advanced Organic Chemistry Stanford University,5th.ed., p.192.

Chiu J. J., Pine D. J., Bishop S. T., and Chmelk B. F. ,(2004), J. of Cata. , 221 ,400.

Cary F.A., (2006),Advanced OrganicChemistry,6th.ed.,University of Virginia,p.448.

Gilman,(1994),Organic Chemistry An Advanced Treatise**,** 1st.ed., Jone Wiley and Sons, New York , p.145-160.

Hang R. and Sunder A.,(2000) , J. Amer. Chem. Soc**.,**122,2651-2955.

Imyanitov N.S., (1993)**,** J.Chem.Educ**.**, **,**70, 1, 14-16.

Imyanitov N.S. ,(1990)**,**J.Gen.Chem.,60, 3, 417-419.

Iversen L.L., Snyder S.H.,(2001),The Science of Marijuana,1st.ed., Oxford,p.63.

Levy D.E., (2006),Organic Chemistry of Sugar, 1st.ed ,New York, 656-645.

Kar A. , Advanced Practical Medicinal Chemistry ,(2004), 1st.ed.,New Age International Ltd., Ethiopia,p.151.

Kazak D. and Kathleen van J. ,(2005), ,Chemical Composition of Every day products, John Toedt , London p.(8-9).

Kushner Y. , Miyazawa T., Kenmore T. and Timeshare K., (2005),Catal. Commun. 6, 645-649.

Kasria L. , (1982), General Organic Chemistry and Simple Functional , 1st.ed. Oman , p.173.

Lehninger A.L. , Nelson D.L. and Cox M.M. ,(1993), Principles of Biochemistry, 2nd.ed. ,New York p.11.

Lange M. , Lanma J. and Gang C. , (2010), J.Chem.Eng. ,55, 1714-1717.

Murray R.K., Granner D.K. and Mayes P.A., (2003),Harpers Iiiustrated Biochemistry, 16th.ed. , Mc Grew-Hill Companies,Inc. , New York ,p.111.

Numerate O.R.K. and Pradesh G.K.S. ,(1991),Comprehensive Organic Synthesis , 3th.ed. , Oxford , p.293.

Rueping M. and Nachtsheim B.J., Beilstein J.of Org. Chem.,(2010),6,6,1.

Raymon J. A. ,(1995), J. of Exp. Bio. , 98,2569- 2573.

Samuel S. and Wamy R. , Indian J.of Org. Chem. ,(1994),33,844.

Saadon A. , Haider A. and Mouhannad M., (2009), J. Eco Ene. Sci. Tech., 57, 1 ,61.

William Reusch, (2007),Alcohols Virtual Text of Organic Chemistry, p.(9-14).