تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع (DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400) كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد
جامعة تكريت – كلية العلوم – قسم الكيمياء

عمار عبد الوهاب داود
جامعة تكريت – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الملخص

حُضرت مركبات الازو الاروماتية باستخدام الراتنج الحامضي DOWEXSO_3H بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً أذ يحصل التفاعل في مرحلته الاولى بتحضير محلول ملح الديازونيوم المقابل للامين الاروماتي الاولي والذي يتفاعل مع محلول نتريت الصوديوم $NaNO_2$ المذاب بالماء وبوجود راتنج الديواكس أذ يعمل الراتنج على أطلاق البروتون الحامضي الذي بدوره يعطي حامض النتروز Nitrous عند درجة حرارة ٠ - ٥ درجة مئوية ثم تتم مفاعلة ملح الديازونيوم الناتج عند عزل الراتنج مع النيكليوفيل الاروماتي ليحصل الازدواج و الحصول على الصبغة الناتجة (Ar-N=N-Ar) وتم تشخيص المركبات الارماتية باستعمال تقنية FT-IR و ^{1}H- NMR و ^{13}C- NMR و تقنية تحليل العناصر C.H.N

كلمات دالة : مركبات الازو ، الراتنج الحامضي ، ملح الديازونيوم ، تفاعلات الازدواج

Preparation of some Azo compound by using DOWEX form (Strong H^+) Resin as catalyst

Ahmed A.Ahemed
University of Tikrit-
College of science
– Chem . Dep

Ammar .A.Dawood
Univercity of Tikrit-
College of science
– Chem . Dep

Received 22 May 2014 ; Accepted 16 July 2014

Abstract

Some azo compounds have been prepared using the corresponding primary aromatic amines and sodium nitrite in the presence of DOWEX-H^+ as catalyst in stead of the conventional acidic media in cold medium , all the prepared azo compounds were identified spectroscopic ally by IR spectroscopy , ^{1}H NMR , ^{13}C NMR and C H N analysis for some of the prepared compound .

Key Word : Azo compound , DOWEX SO3H , Diazonium salt , coupling reaction

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع (DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)

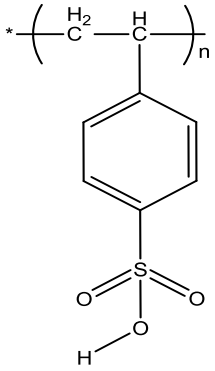
كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

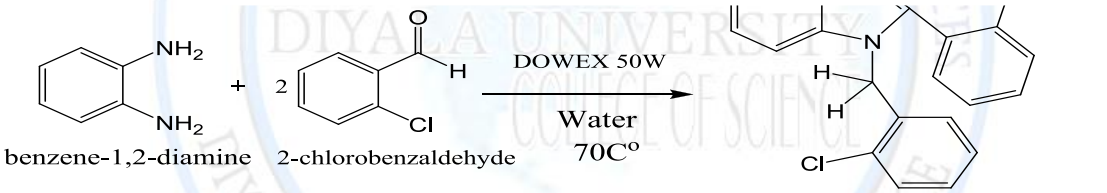
المقدمة

١-١ راتنج الديواكس الحامضي DOWEX SO_3H :-

هو بولي ستايرين من نوع المتشابك تم تحضيره صناعيا من تفاعل ١ ، ٤ ثنائي فاينايل بنزين و الستايرين لتحضير الكوبوليمر المشارك Copolymer وبتفاعله مع حامض الكبريتيك يعطي البوليمر الساند الحامضي DOWEX-SO_3H كما موضح أدناه ، أي ترتبط مجموعة السلفونيك كمجموعة ساندة على حلقة البنزين للبوليمر.[١]



و يتميز البوليمر المتشابك الساند الحامضي DOWEX SO_3H بان له اعلى مستويات من الانتقائية و خاصة في عمود الفصل .وسمي هذا البوليمر بهذا الاسم DOWEX نسبة الى العالم DOW الذي قام بتحضير هذا النوع من البوليمرات ثم أضاف مقطع EX وهذا جاء من كلمة EXCHANGE فاصبح اسم البوليمر DOWEX ان هذا الانجاز العالي في صناعة هذا النوع من البوليمر كان مؤشرا صناعياً و اقتصادياً في انجاز الكثير من التفاعلات بنجاح في أغلب التفاعلات التي تتضمن التبادل الايوني[٢] .



benzene-1,2-diamine 2-chlorobenzaldehyde

1-(2-chlorobenzyl)-2-(2-chlorophenyl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole

كذلك قام Douglas وجماعته بتحضير 7-hydroxy-4-methyl coumarin من تفاعل الريزورسينول و الاثيل أسيتو أسيتيت باستعمال الراتنج الحامضي Dowex 50W عاملاً مساعداً [٤]

resorcinol Ethyl acetoacetate

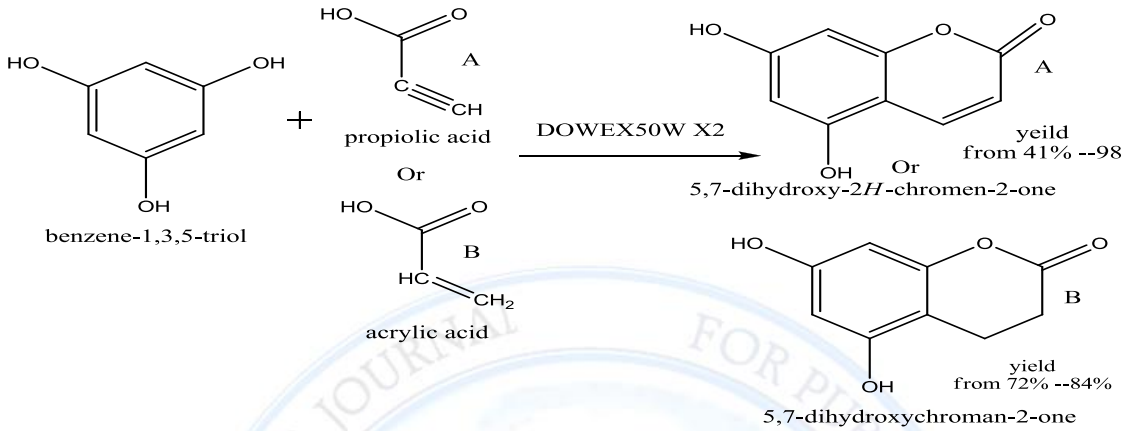
7-Hydroxy -4-methyl coumarin

(Or) 4-methylumbelliferone

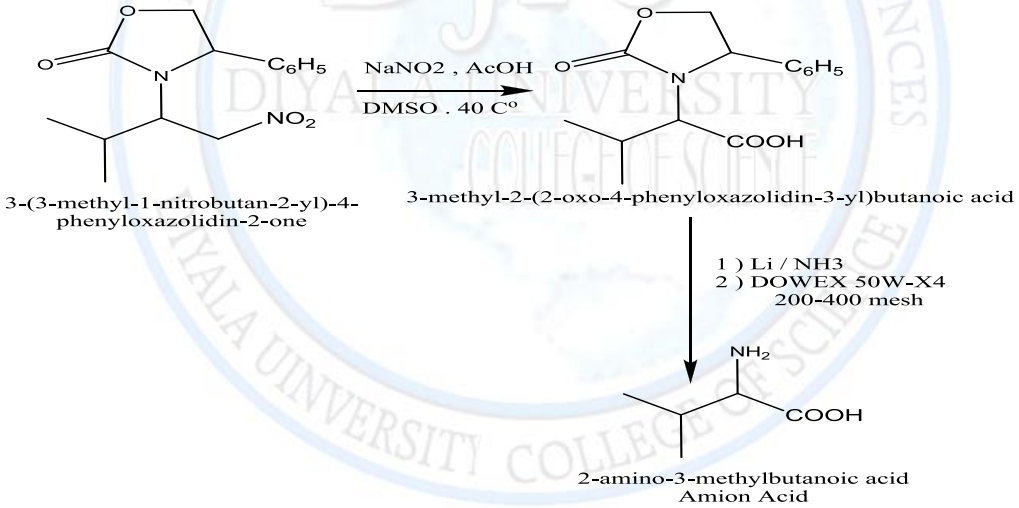
كذلك قام Dela Hoz وجماعته وانطلاقاً من التفاعل أعلاه ولكن أستعمل benzene 1,3,5 triol بتفاعله مع propiolic acid مرة و مع acrylic acid مرة أخرى وباستعمال جهاز المايكرويف وبوجود العامل المساعد الحامضي DOWEX50WX2 أذ حصلت نقلة عالية في نسبة المنتوج في كلتا العمليتين [٥]

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع
(DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)

كعامل مساعد
أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

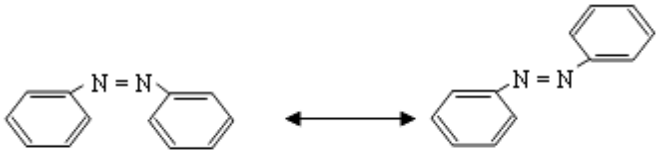


كذلك قام Sabelle باستعمال $DOWEXSO_3H$ عاملاً مساعداً بتحضير D-elpha-aminoacid مـــــــــــــن (R -4-phenyl-2-oxazolidinone) باختزال مجموعة النايترو الى مجموعة الكاربوكسيل كمرحلة أولى بأضافة نتريت الصوديوم و DMSO مذيباً ليعطي الحامض الاميني المقابل ومن ثم خطوة الاختزال الذي يعقبها البرتنة باستعمال الديواكس [٦]



٣-١ مركبات الازو :- AZO Compounds

وهي مركبات عضوية تحوي في تركيبها على مجموعة فعالة واحدة او اكثر هي مجموعة الآزو الجسرية– N = N– التي لها القدرة على الارتباط مع مجموعات مختلفة فعند أرتباطها مع مجموعة الفاتية تعطي الصيغة (R– N = N–R) و تسمى مركبات الازو الاليفاتية التي تعدّ مركبات غير واسعة الانتشار لانها غير مستقرة سرعان ماتتفكك الى النايتروجين والهايدروكاربون . اما اذا أرتبطت مع مجموعـــــــــة اروماتية (Ar–N =N–Ar) فتسمى عندئذ بمركبات الآزو الاروماتية[٧] ومن الامثلة على ذلك مركب الآزو بنزين Azo benzene كما في الشكل أدناه.



تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع (DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400) كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

وقد تحتوي مركبات الآزو اضافة الى مجموعة الآزو على مجاميع واهبة للالكترونات تسمى بالمجموعة المطورة للون مثل . ($-NH_2$, -OH , - Cl , $- CH_3$, - SH , - Br) التي لها دور كبير في زيادة حساسية هذه المركبات حيث تعمل على زيادة الشدة اللونية وبالتالي تؤثر في استقرارية هذه المركبات ومعقداتها ,ولها استعمالات كثيرة في الحقول الصناعية والبايولوجية.ونظرا لما تمتاز به هذه المركبات من حساسية وانتقائية عاليتين.فضلاً عن استقراريتها العالية وسرعة وسهولة تحضيرها فقد استخدمت في حقل الكيمياء التحليلية بشكل واسع وخاصة في مجال التقدير الكمي والنوعي بأستعمال تقنيات مختلفة[٨].

وتنقسم مركبات الازو الاروماتية الى-:

١- مركبات الازو متجانسة الحلقة .

٢- مركبات الازو غير المتجانسة الحلقة .

وهي مركبات تكوّن فيها المجموعات مرتبطة على طرفي مجموعة الآزو وتكون عبارة عن حلقات اروماتية متجانسة تحتوي على ذرات الكاربون فقط قد تكون معوضة او غير معوضة ، عندما يكون التآصر التناسقي عن طريق مجموعة الآزو فقط فحينذاك تعدّ هذه المركبات كواشف ضعيفة [٩]، اما عندما تكون هذه المجموعة جزءاً من حلقة كيليتية فانها تكون معقدات مستقرة ، بحيث تشغل مجموعة الازو احد مراكز التناسق لتكوين تلك الحلقة .وبينت الدراسات الاهمية الكبيرة لاختيار نوع المعوضات وخصوصاً في الموقع اورثو للحلقة او الحلقات المرتبطة على جانبي مجموعة الازو وذلك لاشتراكها في عملية التناسق الحاصلة بين الكاشف والايون الفلزي الموجب وتاثيرها في نوع الحلقات الكليتية المتكونة [١٠]. وقد حظيت تلك الكواشف المتضمنة ذرات واهبة مثل النيتروجين او الاوكسجين بتطبيقات كثيرة وذلك لمساهمة هذه الذرات بشكل فاعل في عملية التناسق وتكوين معقدات كيليتية مستقرة ، وان وجود نوعين من المعوضات على حلقات كواشف الازو والتي يطلق عليها كواشف الازو ثنائية التعويض تجعلها تشارك في تكوين نوعين من الحلقات الكيليتية الخماسية والسداسية المستقرة عند ارتباطها مع الايونات الفلزية كما في حالة المعقدات الكيليتية لايونات الكروم (III) والنحاس (II) مع الكاشف DHAB[١١].

٢- **الجزء العملي :-** **Experimental part** أستعمل راتنج الديواكس بعد تجفيفه ليكون مهيأ للاستعمال ، كذلك تم تحضير محلول هايدروكسيد الصوديوم (٢.٥ مولاري) ، كذلك هيأ قمع بخنر للترشيح لغرض أستعماله في خطوة الترسيب . مع الادوات و الزجاجيات اللازمة للعمل .

٢-١ تحضير حامض البنزوك أزو الفا نفثول[١٢] ... المركب A1

استخدمت طريقة تحضير حامض البنزويك أزو الفا نفثول كتجربة نموذجية في تحضير بعض مركبات الازو باستخدام الراتنج الحامضي DOWEX SO3H عاملاً مساعداً أذ تتضمن طريقة العمل بوضع (٠.٥ غرام) من الراتنج الحامضي الديواكس في بيكر وأضيف أليه (٥ مل) من الماء المقطر و وضع في حمام ثلجي بدرجة(5^oC) وترك جانباً ، ثم وضع في بيكر أخر(٠.٤٩ غرام – ٠.٠٠٣٥ مول) من بارا- أمينو حامض البنزويك و (٠.١٣غرام – ٠.٠٠١٢ مول) من كاربونات الصوديوم و (٥ مل) من الماء وحرك جيداً وهو في حمام مائي مغلي لحين الوصول الى محلول رائق ، ثم أضيف إليه محلول من(٠.٢غرام – ٠.٠٠٢٨ مول) من نتريت الصوديوم المذاب في (١ مل) من الماء المقطر، بعدها أضيف المزيج الى محتويات البيكر الاول وترك في الحمام الثلجي بدرجة(5^oC) مع التحريك المستمر لمدة (٣٠ دقيقة) بعدها رشح المزيج للتخلص من الراتنج أما الراشح فجمع في بيكر داخل حمام ثلجي بدرجة(5^oC) وهو محلول (أمين– ملح الديازونيوم) .

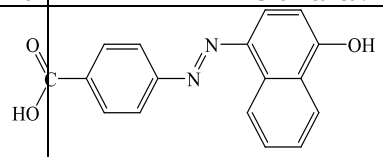
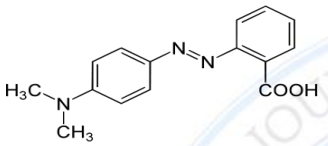
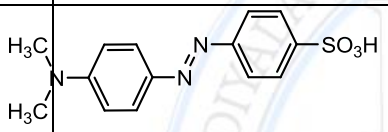
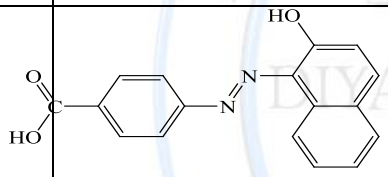
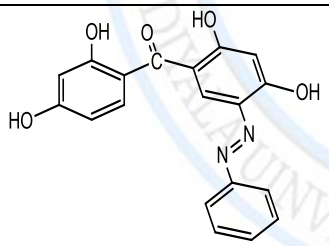
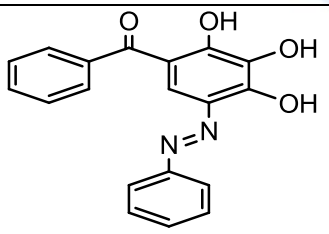
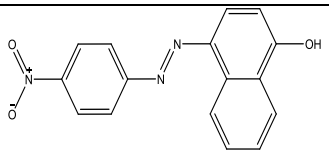
بعدها أذيب في بيكر صغير (٠.٣٨ غرام – ٠.٠٠٢٦ مول) من الفا-نفثول في (٢ مل) من (٢.٥ مولاري) هايدروكسيد الصوديوم و وضع في الحمام الثلجي بجوار البيكر الاول وحركا جيداً لمدة (١٠ دقائق) ، بعدها أضيفت محتويات البيكر الحاوي على (الفا- نفثول) الى محتويات البيكر الحاوي على ملح الديازونيوم وحرك جيداً لمدة (١٠ دقائق) ثم نقل المحلول النهائي من الحمام الثلجي و وضع جانباً عند درجة حرارة الغرفة ثم الى حمام مائي مغلي مع التحريك لمدة (٥ دقائق) ثم أضيف إليه (١غرام) من كلوريد الصوديوم و حرك لحين إذابة الملح بالكامل ، بعدها برد المحلول في حمام ثلجي لمدة (١٥ دقيقة) لحين ظهور راسب بني غامق رشح باستعمال قمع بخنر ثم غسل بمحلول مشبع من كلوريد الصوديوم وجفف ثم وزن فكان(٠.٥٣ غرام) وبدرجة أنصهار (C^o ٢٣٧-٢٣٤) .

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع (DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400) كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

- حضرت المركبات من (A7 – A2) بنفس الطريقة أعلاه وفي أدناه جدول يتضمن التراكيب الكيميائية و الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة باستعمال الراتنج الحامضي DOWEX SO3H بوصفه عاملاً مساعداً.

جدول -١- يوضح الصفات الفيزيائية و التركيب الكيميائي للمركبات المحضرة من (A7-A1)

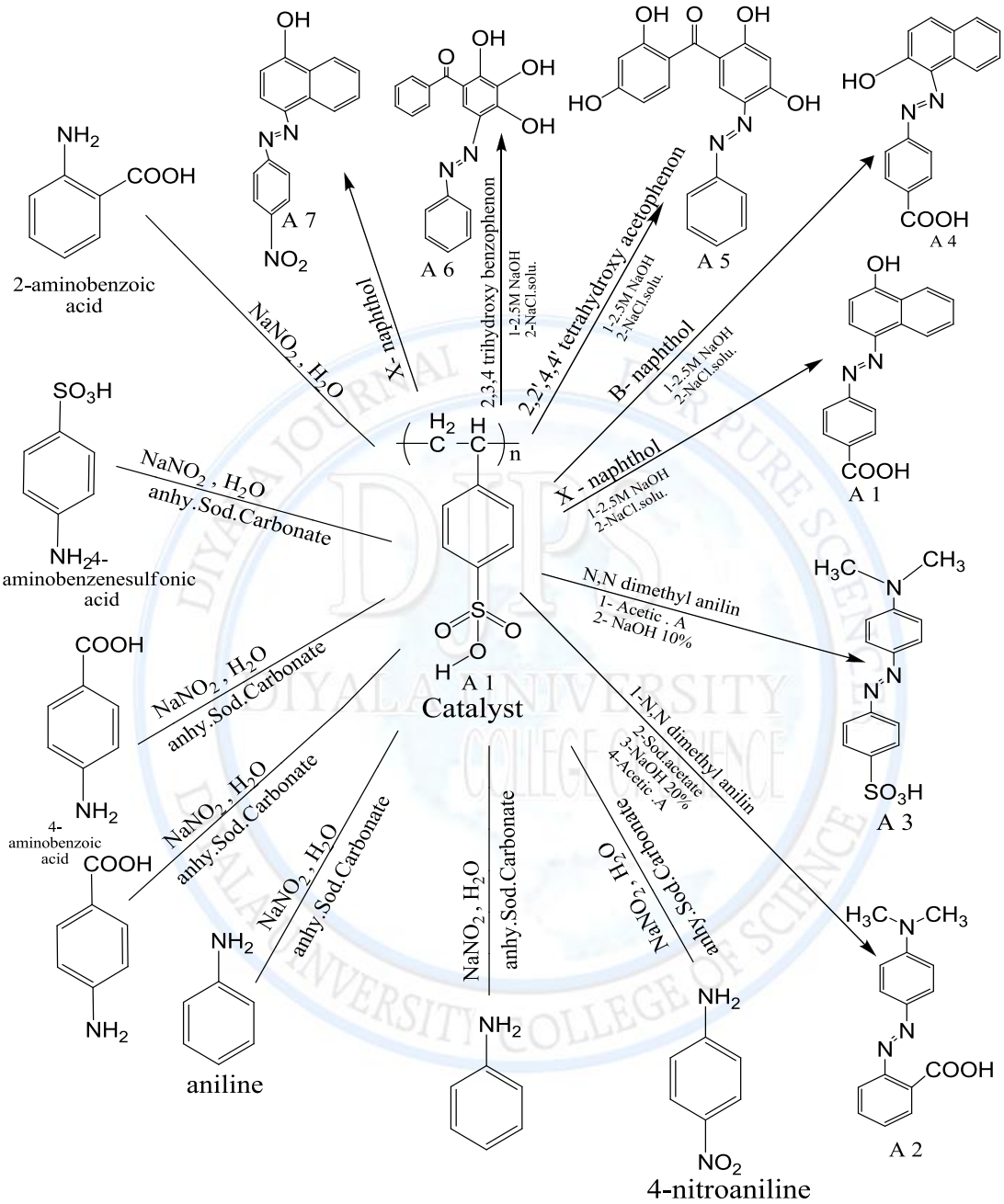
No	Chemical str.	Chemical name	sym	App.	m.p
١.		4-((4-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoic acid	A1	مسحوق جوزي	(٢٣٤-٢٣٧^{O}C)
٢.		2-((4-(dimethylamino) - phenyl)diazenyl)benzoic acid	A2	مسحوق أحمر	(١٨٠ -١٨٤^{O}C)
٣.		4-((4-(dimethylamino) - phenyl) diazenyl) benzensulfonic acid	A3	مسحوق برتقالي	>300
٤.		4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoic acid	A4	مسحوق وردي	(٢٥٩ -٢٦٢^{O}C)
٥.		2,4-dihydroxy-5-(phenyldiazenyl)phenyl) (2,4 dihydroxyphenyl) methanone	A5	مسحوق برتقالي	(٢٢٧– ٢٣٠^{O}C)
٦.		Phenyl(2,3,4-trihydroxy-5-(phenyldiazenyl) phenyl) methanone	A6	مسحوق برتقالي – اصفر	(١٦٨ – ١٧١^{O}C)
٧.		4-((4-nitrophenyl)diazenyl)naphthalene-1-ol	A7	مسحوق اصفر - بني	(١٩٨ –٢٠١^{O}C)

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع (DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)

كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

٣- النتائج و المناقشة



مخطط -١- يوضح دور الراتنج الحامضي الديواكس بتحضير مركبات الازو بوصفه عاملاً مساعداً

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع
(DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)
كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

٣-١ طيف IR وطيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR و ^{13}C NMR للمركب A3

حضر المركب A3 من تفاعل الازدواج لملح الديازونيوم لحامض السلفانلك و المحضر بفعل الراتنج DOWEX SO_3H بوجود نتريت الصوديوم مع N,N dimethyl aniline وهو أحد مركبات الازو المحضرة فقد أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء له حسب المخطط (١) كما في الشكل (٣ -١) حزمة عريضة عند (٣٤٦٦ cm^{-1}) تعود الى تذبذب مط مجموعة (O – H) كما أظهر الطيف حزمة عند (3084 cm^{-1}) تعود الى مط مجموعة (C – H) الاروماتية كذلك أظهر الطيف الحزم (٢٩٠٤ cm^{-1} – 2815) تعود الى مط مجموعة (C – H) الاليفاتية ، كما أظهر الطيف الحزم (١٦٠٦ cm^{-1} ، ١٥١٩) تعود الى تذبذب مط مجموعة (C = C) للحلقة الارماتية وحزمة عند (١٣١٣ cm^{-1}) تعود الى مط مجموعة (C – N) للحلقة ، كذلك أظهر الطيف حزمة عند (1390 cm^{-1}) تعود الى تذبذب مط مجموعة الازو (-N=N-) كما أظهر الطيف حزمتين عند (1220 cm^{-1} ، ١١٩٠) تعودان الى تذبذب مط مجموعة (S=O) الغير متناظر ومجموعة (S=O) المتناظر على الترتيب ، كذلك أظهر الطيف حزمة عند (٨٢٠ cm^{-1}) تعود الى تذبذب أنحناء مجموعة (C – H=) للحلقة .

كذلك أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR لنفس المركب كما في الشكل (٣ – ٢) اشارة منفردة عند الازاحة الكيميائية (2.5 ppm s) مندمجة مع اشارة DMSO تعود الى بروتون الهايدروكسيل(O – H) لمجموعة السلفونك (SO_3H) كما أظهر الطيف اشارة منفردة عند الازاحة الكيميائية (3.06 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة المثيل ، كذلك أظهر الطيف عدة اشارات عند الازاحة الكيميائية من(6.82 ppm – 7.81) تعود الى بروتونات الحلقة الارماتية .

كذلك أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR لنفس المركب كما في الشكل (٣ – ٣) اشارة عند الازاحة الكيميائية (٤٩.٤١ ppm) تعود الى كاربوني مجموعة المثيل (C1 , C2) ، كذلك أظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (١١٢.٠٢ ppm) تعود الى كاربوني (C4 , C8) ، و أظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (ppm ١٢١.٧) تعود الى كاربوني (C11,C13) ، كما اظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (١٢٥.٣ ppm) تعود الى كاربوني (C10 , C14) ، واظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (١٢٧.٠٤ ppm) تعود الى كاربوني (C5 , C7) ، كما اظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (١٤٣.٠٢ ppm) تعود الى كاربون (C6) كما اظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (١٤٩.٢٥ ppm) تعود الى كاربون (C12) وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الازاحة الكيميائية (١٥٢.٦٧ ppm) و عند (١٥٣.٠٥ ppm) تعود الى كاربون C3 و C9 على الترتيب .

جدول- ٢ - يوضح مواقع أهم حزم الامتصاص في أطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة من (A1 ـــ A7)

نوع التذبذب	مجموعة الفعالة	A2	A3	A1 , A4	A5	A6	A7
مط C = O Over Tone	C = O	٣٤٢٥					
تذبذب مط (O – H) الكاربوكسيلية	OH	من ٣٥٠٠ - ٢٦٠٠		من ٣٥٠٠ - ٢٥٠٠			
تذبذب مط(O – H)	OH		٣٤٦٦	٣٢٤٤	٣٢٥١	٣٤٣٩	٣٣٠٤
تذبذب مط(C – H) الارماتية	Ph – H	٣١٠٠	٣٠٨٤	٣٠٥٢		٣٠٩٠	٣٠٨٠
تذبذب مط(C – H) الاليفاتية	CH_3	٢٩٢٠ ، ٢٨٥٩	٢٩٠٤ ، ٢٨١٥				
تذبذب المط للحلقة	C = C	١٦٠٤ ، ١٥٤٨	١٦٠٦ ، ١٥١٩	١٦٠٢ ، ١٥١٤	١٥١٢ ، ١٤٥٦	١٥٩٩، ١٤٤٦	١٦٣٣ ، ١٥٨٠
تذبذب مط مجموعة (C = O)	C = O	١٧٢٦		١٦٣١	١٦١٨	١٦٣٠	
تذبذب مط (N=O)غير متناظر	NO_2						١٥١٧ ، ١٣٨٦

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع
(DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)
كعامل مساعد

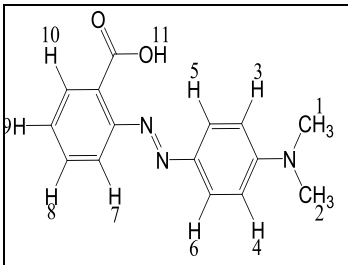
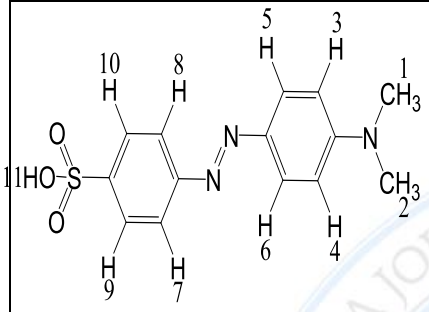
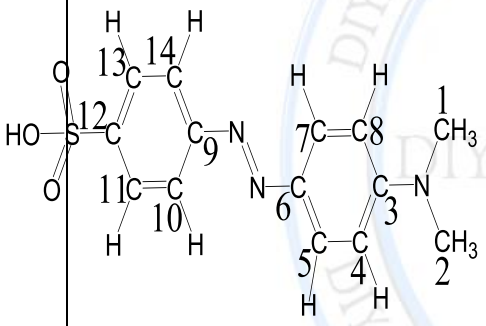
أحمد عبد الحسن أحمد
عمار عبد الوهاب داود

تذبذب مط (N=O) متناظر							
تذبذب المط لمجموعة (C – N) للحلقة	C – N	١٢٧٦	١٣١٣	١٣٦٢			١٢٧٠
تذبذب مط (N = N) الازو	-N=N-	١٣٩٦	١٣٩٠		١٣٢٣	١٣٢١	١٣٨٦
تذبذب مط (S=O) غير المتناظر تذبذب مط (S=O) المتناظر	SO_3H		١٢٢٠ ١١٩٠				
تذبذب مط (C = O) للاستر	C = O						
تذبذب مط (C=O) الايمايدية	C = O						
انحناء N-H الامينية	NH						
انحناء N-H أيمايدية	C=O-NH						
انحناء N –H الامينية خارج المستوى	NH						
مط C-O-H الحلقة	PH – OH			١٤٦٧	١٤٥٦	١٤٤٦	١٤٥٧
مط C – O الفينولية	Ph-C – O			١٢٤١	١٢٣٤	١٣٠٨	١٢٤٠
مط C – O – H الاليفاتية	RC – O – H						
مط C – O الاليفاتي	RC – O						
انحناء N – H الايمايدية خارج المستوى	C=O-NH						
تذبذب انحناء (C – H =) للحلقة	Ph – H	٨١٩	٨٢٠	٨١٣	٨٤٠	٨٤١	٨٦٠

جدول- ٣- يوضح قيم ^{13}C NMR , ^{1}H NMR للمركبات A2 , A3

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع
(DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)
كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد **عمار عبد الوهاب داود**

—	H1 ,H2 لمجموعة المثيل (d ٣.٠٦ ، ٣.٠١ ppm) أظهر اشارة واحدة بأنشطارين ——————— (٦.٨٤ – ٧.٧٤) بروتونات الحلقة من (H3 – H10) ——————— H11 (S 13.14)	A2	
C1,C2(٤٩.٤١) ——————— C4,C8(112.02 ppm) ——————— C13,C11 (١٢١.٧) ——————— C14,C10 (125.3) ——————— C7 , C5(١٢٧.٠٤) ——————— C6 (١٤٣.٠٢) ——————— C 12 (١٤٩.٢٥) ——————— C3 (١٥٢.٦٧) ——————— C9 (153.05)	(S 2.5ppm) مندمجة مع DMSO تعود الى H11 ——————— (S 3.06) H1,H2 تعود CH3 ——————— (٦.٨٢ - ٧.٨١) بروتونات الحلقة من (H3 – H10))	A3	 

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع
(DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)
كعامل مساعد

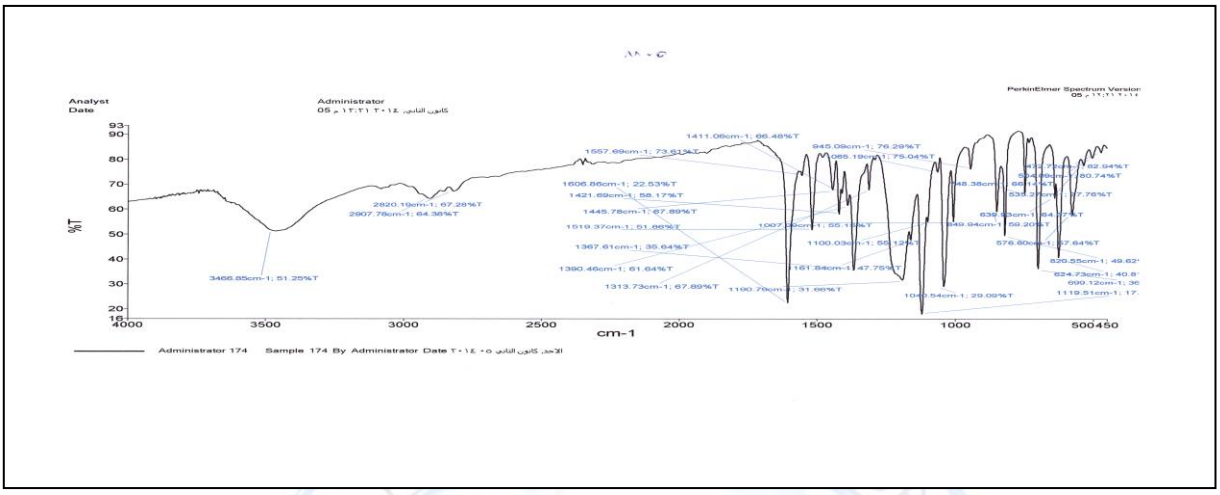
أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود

جدول – ٤ - يوضح التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S)لبعض المركبات المحضرة

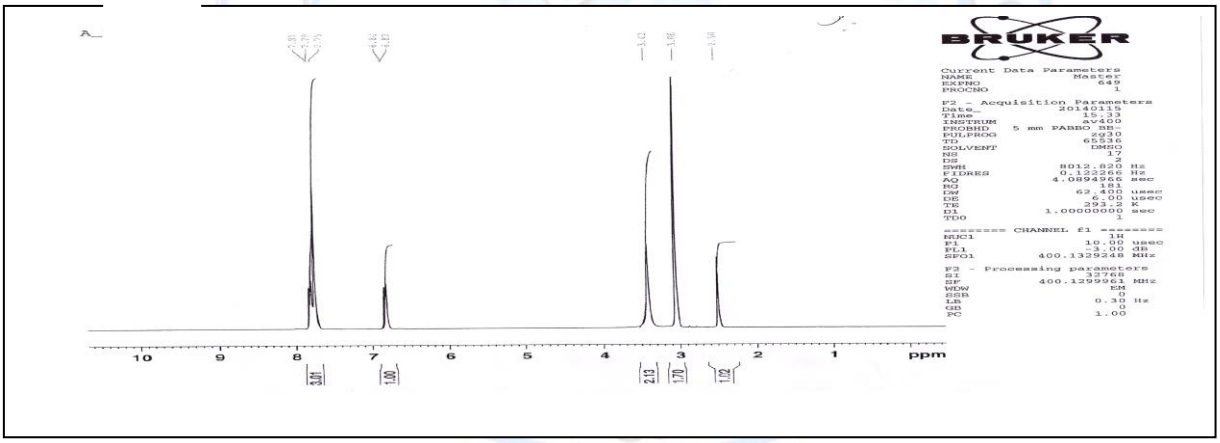
Comp symbol	C%	H%	N%	S%
	FOUND CALC.	FOUND CALC.	FOUND CALC.	FOUND CALC.
A1	٧٠.٠٠٥ ٦٩.٨٦	4.539 ٤.١٤	9.708 ٩.٥٨	
A2	٦٦.٤٣ ٦٦.٩٠	٥.١٢ ٥.٦١	١٤.٩٨ ١٥.٦٠	
A3	٥٥.٤٨ ٥٥.٠٧	٥.٣٢ ٤.٩٥	١٣.٢٨ ١٣.٧٦	١٠.٠١ ١٠.٥٠

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع (DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400) كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود



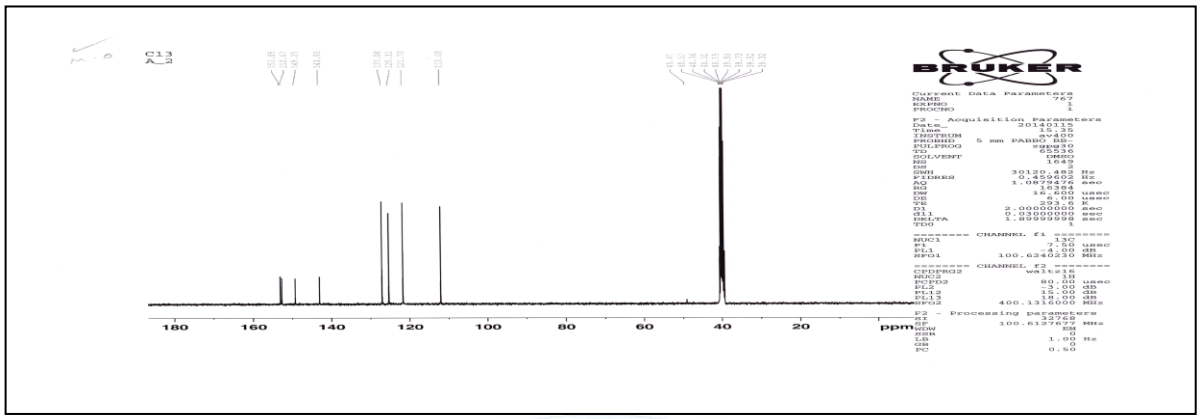
شكل (٣-١) يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء IR للمركب A3



شكل (٣ – ٢) يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H NMR للمركب A3

تحضير بعض مركبات الازو باستعمال الراتنج الحامضي ديواكس نوع
(DOWEX SO_3H 50W X8 , 200-400)
كعامل مساعد

أحمد عبد الحسن أحمد عمار عبد الوهاب داود



References

1- F. Helfferich, (1962) “Ion Exchange,” McGraw-Hill Book Company, New York, NY,
2- F.J. Dechow, (1989) “Separation and Purification Techniques in Biotechnology,” Noyes Publications, Park Ridge, NJ.
3- Chhanda Mukhopadhyay , Arup Datta , Ray J . Butcher , Bijan kumar paul , Nikhil Guchhait , and Raghunath Singha (2009), Univ. of Calcutta , " Water mediated expeditious and highiy selective synthesis of 2-aryl-1-aryl methyl-1*H*-benzimidazoles by DOWEX50W : fluorescence properties of some representative compounds" ISSN 1551-7012 ARKAT USA, Inc..
4- M.Douglas, young , Jacob J .C. Welker , an Kenneth M .Doxsee"Green (2011) synthesis of Fluorecent Natural Product" University of Oregon , Journal of Chemical Education Vol 88 No.3 Page 319-322 .
5- A.Dela Hoz, ,Moreno , A. and Vazquez , E., (1999) Use of microwave irradiation and solid acid catalyst in an enhanced and environmentaly friendly synthesis of coumarin derivatives , 608-610 .
6- S.Sabelle, , D . Lcet, T. L. Gall, and C. Mioskowski. (2003) . Tetrahedron Lett ., 39, 2111, page(79 - 82).
7- Eva Engel, Heidi Ulrich, Rudolf Vasold, Burkhard König, Michael Landthaler, Rudolf Süttinger, Wolfgang Bäumler (2008) "Azo Pigments and a Basal Cell Carcinoma at the Thumb". *Dermatology* 216 (1): 76–80.
8- Golka K, Kopps S, Myslak ZW(June 2004). "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability". *Toxicology Letters* 151 (1): 203–10.
9- Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel(2005) "Azo Dyes” in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, , Wiley-VCH, Weinheim.doi:10.1002/14356007.a03_245..
10-. Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq (2002)"Hydrazine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, doi:10.1002/14356007.a13_177 ,.
11-_March, J. “Advanced Organic Chemistry” 5th Ed. J. Wiley and Sons,: New York. ISBN 0-471-60180-2.(1992) .
12- B.W.Gung , Taylor , R . T . ,. (2004) J . chem. Ed . ,81 , 163 .