Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

تحضير بعض (البايرازوليناتات) المعوضة المشتقة من البنزوترايازول

نهاد إسماعيل طه [1]

[1]وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كركوك

كلية العلوم – قسم الكيمياء

[1] Nihad 1956@yahoo.com

محمد خضر محمد [2]

[2]وزارة الصحة والبيئة

دائرة حماية وتحسين البيئة في المنطقة الشمالية

مديرية بيئة كركوك

[2] Arsenal_m1987@yahoo.com

تاريخ استلام البحث:2016/1/18 تاريخ قبول البحث:201/9/26

الملخص

تم في هذا البحث تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية الحلقة البايرازوليناتات حيث حضر الاستر (1) من مفاعلة البنزوترايازول مع كلوروخلات الاثيل ثم حول الاستر إلى الهيدرازيد (2) من خلال تفاعل الاستر (1) مع الهيدرازين المائي ، وتم تحضير ثنائي بنزلدين اسيتون (3-9) من خلال تفاعل تكاثف الدول , وذلك من مفاعلة مول واحد من الاسيتون مع مولين من بنزالديهايدات مختلفة بوجود هيدروكسيد الصوديوم كقاعدة ، بعد ذلك تم تحضير حلقة البايرازولين من مفاعلة ثنائي بنزلدين اسيتون مع بنزوترايازول هيدرازين خلات بوجود هيدروكسيد الصوديوم (10-16) وقد درست المركبات المحضرة وتم تشخيصها بالطرائق الفيزيائية والطيفية .

الكلمات المفتاحية : البايرازوليناتات , البنزوترايازول ، ثنائي بنزلدين اسيتون, بنزوترايازول هيدرازين خلات

Synthesis of Some substituted (Pyrazolines) Derived From Benzotriazole

Nihad.Ismail.Taha[1]

[1] Ministry of Higher Education

Muhammed.Khidir.Muhammed[2]

[2] Ministry of Environment

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

and Scientific Research | Department To protect and Improve
Kirkuk University | The Environment in The Northern Region
College of Science-chemistry department | Environment Kirkuk

[1]Nihad 1956@yahoo.com
[2]Arsenal_m1987@yahoo.com

Received date:18/1/2016 **Accepted date:26/9/2016**

Abstract

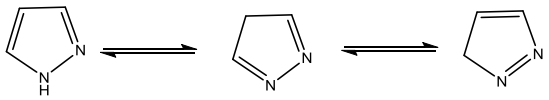
In this paper , a number of heterocyclic compounds with five-memberd pyrazolines were prepared , the ester compound (1) was synthesized from the reaction of benzotriazole with ethyl chloroacetate , the hydrazide (2) was prepared from the reaction of ester (1) with hydrazine hydrate , benzelidene acetone (9-3) was prepared from the reaction of condensation aldol , from the reaction one mole from acetone with tow mole from different benzaldehyde in sodium hydroxide as alkalinity , after that pyrazolines ring was prepared from reaction with Di benzelidene acetone from benzotriazole hydrazine acetate in sodium hydroxide (16-10) , these compound were studied and identified by physical and spectral methods .

Keywords : Pyrazolines , Benzotriazole , Dibenzelidene acetone , Benzotriazole hydrazine acetate

1.المقدمة (Introduction)

تعتبر حلقة البايرازول من الحلقات العضوية غير المتجانسة ضمن سلسلة داي ازين ذات تركيبة حلقية خماسية والتي تحتوي على ثلاثة ذرات كاربون وذرتين من النايتروجين المتجاورتين[1] ، تمتلك معوضات البايرازول ومشتقاتها طيف واسع من الفعالية البايولوجية , حيث استخدمت ضد الفطريات[2] وضد المايكروبات [3] , وضد الأكسدة[4], وضد تكاثر الأورام السرطانية[1] , وضد الالتهابات[5] , وكمبيد للحشرات[6] , وكمبيد ضد الاعشاب الضارة [7]. حلقة البايرازول هي حلقة اروماتية نتيجة تركيبة المستوية للحلقة ووجود حالة الاقتران بين الالكترونات باي ستة [8]. وهذا يعطي للحلقة بعض الخواص المهمة منها وجود تراكيب التوتمرية مختلفة للحلقة البايرازول [9]كما في شكل (1)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849



شكل (1) حالات التوتمرية لحلقة البايرازول غير معوض

من خلال المسح المكتبي, تبين بان اول من حضر حلقة البايرازول كان من قبل (Knorr) من خلال استخدام مركبات 3,1- ثنائي كيتون مع هيدرازين معوض [10] وفي السنين الحديثة حضرة بطريقة كفؤه من خلال خطوه واحدة [11] باستخدام نفس المواد الاولية . وقد تم تحضير حلقة البايرازول بطرق اخرى من خلال اضافة الحلقية بين هيدرازين المناسب مع مركب كاربونيلي ذات ثنائي كاربون الكتروفيلي في موقعين 1 و3 , حيث تعمل هيدرازين كنيكليوفيل ذات ثنائي سن مع مركبات الفا , بيتا – اللايهايدات او كيتونات غير المشبعة[12]. معوضات من حلقة البايرازول قد تم تحضيرها من قبل كترازكي باستخدام مركبات الف- بيتا غير مشبعة كيتونية مع مادة هيدرازين[13], وكذلك استخدام مركبات الجالكون لتحضير حلقة البايرازول[15,14]. وبذلك جلب انتباه الباحثين لتحضير حلقة البايرازول بطرق مختلفة منها استخدام جالكونات أو باستخدام ثنائي بنزلدين اسيتون مع الهيدرازين أو معوضات الهيدرازين[17.16].

2.الجزء العملي: (Experimental)

1.2-الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة :

أ- مطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) ذات المدى (4000-400) cm^{-1} باستخدام اقراص KBr على جهاز (FTIR-8400S Schimadzu Spertrophotometer)في جامعة صلاح الدين-اربيل, ومطياف الاشعة فوق البنفسجية في شركة غاز الشمال -كركوك, جهاز قياس درجات الانصهار (Sturt SMP11) في جامعة كركوك-كلية العلوم ,مطياف بروتون (NMR) باستخدام جهاز (Bruker Ultrashirld 300 MHz) بوجود مادة قياسية(TMS) واستخدام مذيب (d_6-DMSO) في جامعة ال-البيت الاردن.

ب-المواد الكيميائية المستخدمة في البحث هي من نوع (Reagent grade) تم تجهيزها من الشركات (Aldrich , Fluka, Scharlau).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

2.2- تحضير بنزوترايازول خلات الاثيل (1): [18]

يحرك مزيج من البنزوترايازول (0.03 مول، 3.57 غم) و (0.03 مول، 3.67 غم) من كلورو خلات الاثيل مع كاربونات البوتاسيوم اللامائية (9 غم) في (70 مل) من الاسيتون لمدة (24) ساعة . ثم يبخر المذيب. و تستخلص المادة بالايثر. يبخر الايثر ليعطي مادة أبرية بيضاء اللون، النسبة المئوية (93%) ودرجة انصهاره (60-61 م°).(°C (Lit. [10]=60

3.2- تحضير بنزوترايازول هيدرازيد حامض الخليك: [19]

يصعد مزيج من (0.014 مول، 3 غم) من الاستر (1) مع (0.14 مول، 4.9 مل) من الهيدرازين المائي (80%) في (25 مل) من الايثانول المطلق لمدة (12) ساعة ، ثم يبرد المحلول ويبخر المذيب ، وتعاد بلورة الراسب المتكون من الايثانول ليعطي راسبا ذا لون رمادي درجة انصهاره (172-173 م°) (172-173 °C= [10] .Lit) ، وبنسبة مئوية (95%).

4.2- تحضير معوضات ثنائي بنزلدين اسيتون (3-9)[22,21,20]

إضافة (10 مل) من هيدروكسيد الصوديوم ذات تركيز (10%) مع (50 مل) من الايثانول إلى دورق التفاعل حجم (250 مل) , تحريك المزيج ثم إضافة (0,02 مول) من الاسيتون إلى مزيج التفاعل , بعدها يتم إضافة (0,04 مول) من معوضات البنزالديهايد خلال (10-15) دقيقة مع التحريك ، بعد انتهاء التفاعل يرشح الراسب المتكون ويغسل بالماء ويجفف الراسب ,الخواص الفيزيائية والطيفية في الجداول (2,1) .

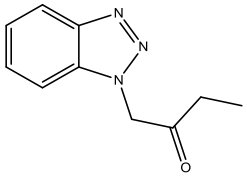
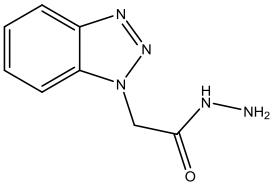
5.2- تحضير مركبات البايرازولينات (10-16)

إضافة (25 مل) من الايثانول مع (5 مل) من هيدروكسيد الصوديوم (45%) إلى دورق التفاعل حجم (250 مل) , ثم إضافة (0,01 مول) من بنزوترايازول هيدرازيد إلى مزيج التفاعل مع التحريك ويسخن المزيج إلى درجة حرارة (30-40 م°) , ثم يضاف (0,01 مول) من ثنائي بنزلدين اسيتون (3-9) إلى دورق التفاعل ويحرك المزيج لمدة (2 ساعة) ,

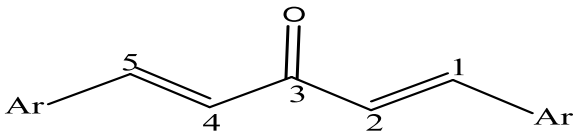
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

بعد انتهاء التفاعل يتم سحب المذيب ويجمع الراسب وتعاد بلورته باستخدام الايثانول ، الخواص الفيزيائية كما مبين في الجداول رقم (1،2،3) .

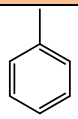
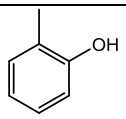
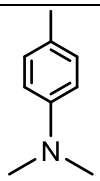
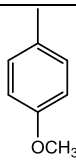
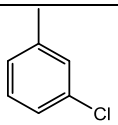
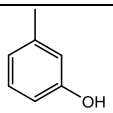
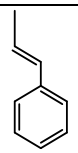
جدول (1) الخواص الفيزيائية للمركبات (NM1-NM2)

Compound No.	Strucure	Name	Colour	Melting point C°	Yield%
NM1		Ethyl Benzotriazole acetate	أبيض	61-60	73
NM2		Benzotriazole acetic acid hydrazide	رمادي	172-173	95

جدول (2) الخواص الفيزيائية للمركبات (NM3-NM9)

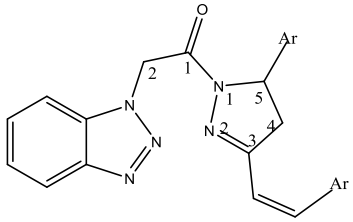


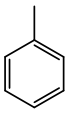
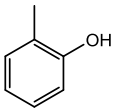
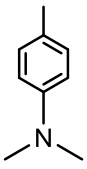
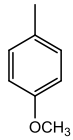
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

Compund NO.	Ar	Name	Coloure	Melting point C°	Yield %
NM3		1,5-diphenyl-1,4-pentadiene-3-one	أصفر	108-110	73
NM4		1,5-Bis (2-hydroxy phenyl)-1,4-pentadiene-3-one	أسود	190-192	95
NM5		1, 5-Bis (4-dimethylamine phenyl)-1,4-pentadiene-3-one	أبيض	176-178	90
NM6		1, 5Bis (4-methoxy phenyl)-1,4-pentadiene-3-one	أصفر فاتح	129-130	90
NM7		1,5-Bis (3-chloro phenyl)-1,4-pentadiene-3-one	أصفر	75-76	75
NM8		1,5-Bis (3-hydroxy phenyl)-1,4-pentadiene-3-one	بني فاتح	50-52	89
NM9		1,9-diphenylnona-1,3,6,8-tetraen-5-one	بني	78-0	60

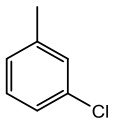
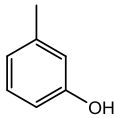
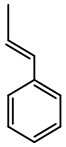
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

جدول(3) الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة من البايرازوليناتالمعوضة(NM10-NM16)



Compound No.	Ar	Name	Colour	Melting point C°	Yield %
NM10		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-phenyl-3-styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	أبيض	247	90
NM11		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-(2-hyroxy phenyl-3-(2-hydroxy styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	رمادي	236	60
NM12		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-(4-dimethylamino phenyl-3-(4-dimethyl amino styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	بني	262-264	60
NM13		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-(4-methoxy phenyl-3-(4-methoxy styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	بني	218-220	75

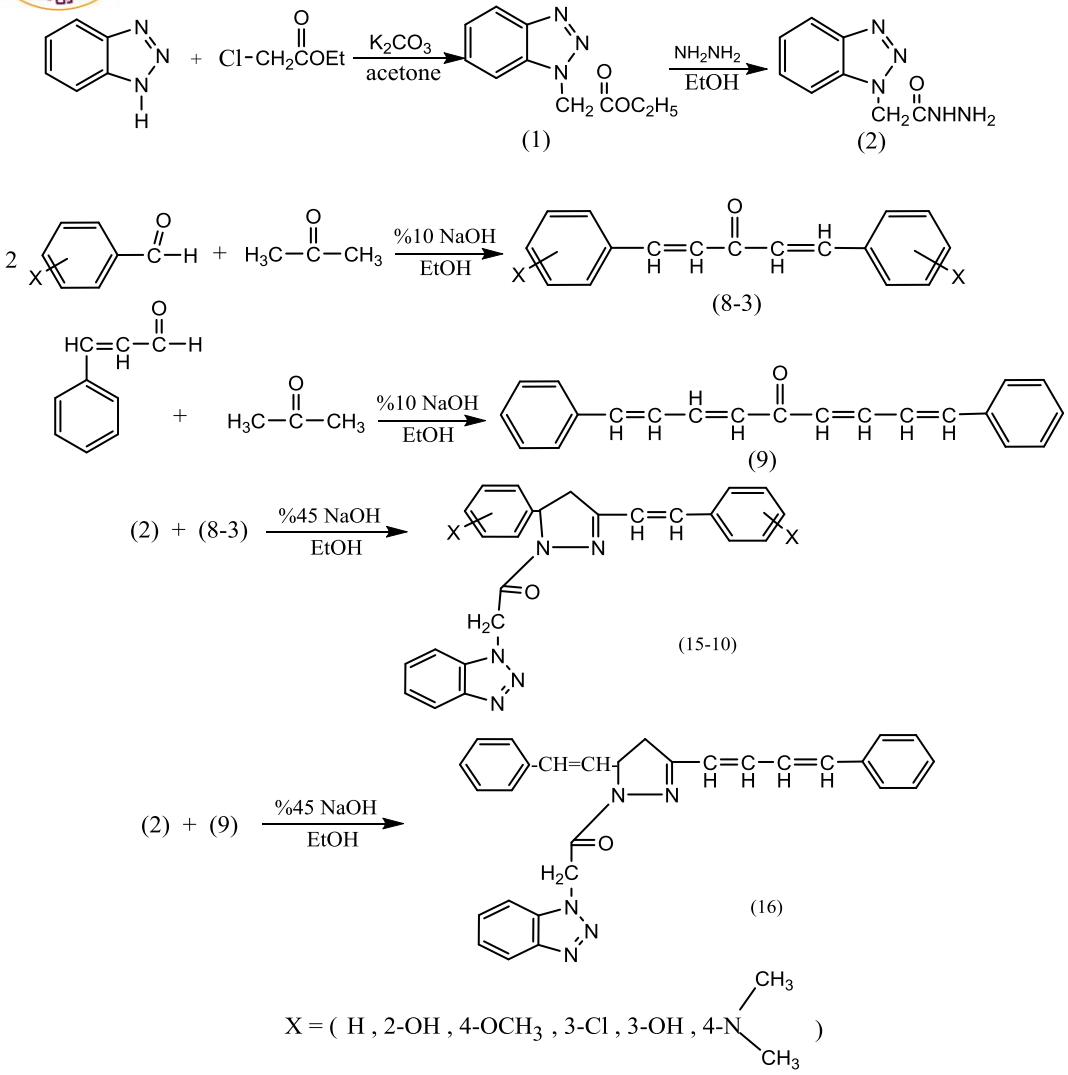
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

NM14		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-(3-chloro phenyl-3-(3-chloro styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	رمادي	204-205	78
NM15		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-(3-hyroxy phenyl-3-(3-hyroxy styryl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	أبيض	258-260	87
NM16		2-(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)-1-(5-styryl-3-(4-phenyl buta-1,3-dien-1-yl) -2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)ethanone	أصفر	249-250	85

3. النتائج والمناقشة (Result & discussion)

في هذا البحث تم استخدام البنزوترايازول كنواة لتحضير عدد من معوضات مركبات خماسية الحلقة غير المتجانسة (البايرازوليات) كما وضح في المخطط رقم (1) الآتي:

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849



المخطط رقم (1) : يمثل تحضير الاستر والهيدرازيد وتحضير معوضات البايرازولين

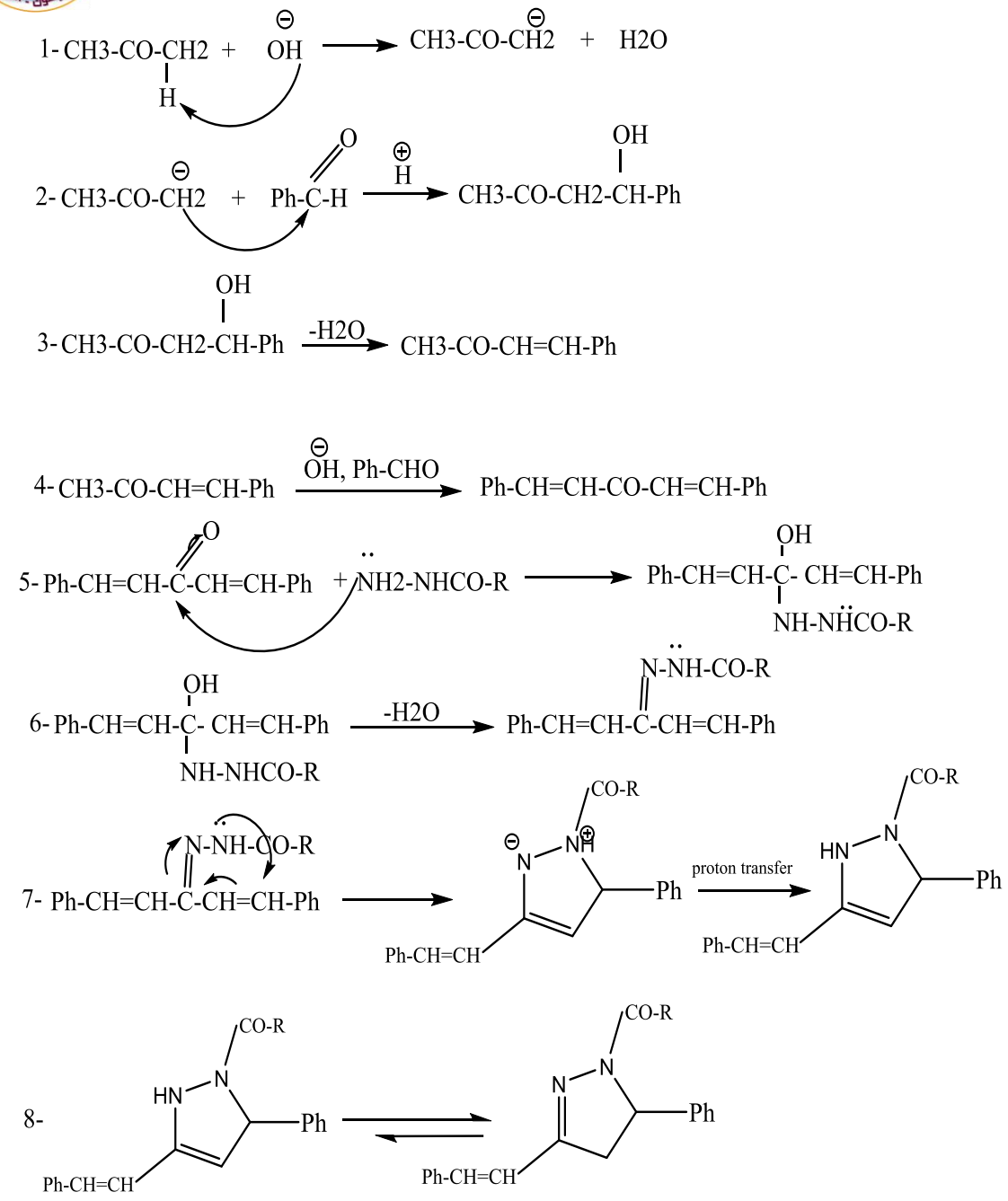
تم تحضير الاستر (1) من تفاعل البنزوترايازول مع كلورو خلات الاثيل في الاسيتون في الوسط القاعدي، والتفاعل يتضمن الإزاحة النيوكلوفيلية للكلور من المركب الفا كلورو خلات الاثيل بواسطة مجموعة الامينو في الامين المستخدم ، شخص الاستر الناتج باستخدام الكشوفات الكيميائية[14] إذ أعطى كشف هيدروكزامات الحديديك كشفاً موجباً مما يدل على وجود مجموعة الاستر ، كذلك شخص الاستر المحضر طيفياً باستخدام الأشعة تحت الحمراء ، إذ أعطى الطيف حزمة عند (1742 سم$^{-1}$) تعود لمط مجموعة الكاربونيل الاسترية وحزمة المط المتماثل وغير المتماثل لـ (C-H) اليفاتي عند (2933 ، 2986 سم$^{-1}$) وظهور حزمة عند (3098 سم$^{-1}$) العائدة إلى (C-H) الاروماتي تم تحضير الهيدرازيد (2)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

من تفاعل الاستر مع الهيدرازين المائي في الايثانول المطلق وشخص الهيدرازيد الناتج بالطرائق الطيفية ، إذ اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة مط عند (1652 سم$^{-1}$) تعود لمجموعة الكاربونيل الاميدية ، ولوحظت حزمة مط أخرى عند (3337 سم$^{-1}$) تعزى إلى مط مجموعة (NH) وظهور حزمة عند (3060 سم$^{-1}$) تعود إلى (C-H) اروماتي . يتم غلق الحلقة لتكوين حلقة البايرازول , بمرحلتين :

المرحلة الاولى يحدث من خلال ميكانيكية الاضافة والحذف النيكلوفيلي من قبل ذرة النيتروجين(NH_2) في جزيئة هيدرازين على مجموعة الكاربونيل في الكيتونات وبعدها حذف جزيئة ماء لتكوين مركبات قواعد شف (CH=N–NH) او أيمين .المرحلة الثانية تحصل بميكانيكية هجوم نيكلوفيلي داخلي لغلق الحلقة (intramolecler nucleophilic ring closure) من قبل ذرة نيتروجين (-NH-) التي تحتوي على زوج من الالكترونات الغير المشاركة على ذرة كاربون بيتا في مجموعة كاربون –كاربون الاصرة المزدوجة والمتصل بمجموعة أيمين ونتيجة الفرق في السالبية الكهربائية ونقص في الكثافة الالكترونية تتكون مركب وسطي ثنائي الشحنة (zwitherionic intermediate), ولستقرار المركب تنتقل بروتون لتكوين مركب متعادل من حلقة البايرازول المشبع , ونتيجة وجود وسط قاعدة تفقد الحلقة جزيئة ماء مكونان حلقة البايرازولين.[23] وميكانيكية التفاعل مبين في المخطط التالي:

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849



Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

تم التأكد من صحة المركبات (3–9) من خلال قياس درجة الانصهار فكانت كما موضحة في الجدول (2) ومن قيم ترددات أشعة تحت الحمراء (IR) حيث أظهرت حزمة عند التردد (1066 سم$^{-1}$) تعود لمط (C-O-C) للمركب (6) وحزمة تتراوح بين (1635-1618سم$^{-1}$) تعود لمط (C=C) ، وحزمة (1664-1640سم$^{-1}$) تعود لمط (C=O) وحزمتين تتراوح ما بين (2960-2988سم$^{-1}$) و (3045-3075سم$^{-1}$) تعود لمط (C-H) أليفاتي واروماتي على التوالي كما وأظهرت النتائج حزمة عند التردد (3446سم$^{-1}$) و (3440سم$^{-1}$) تعود لمط (OH) للمركبات (4،8) على التوالي وظهور حزمة عند التردد (711سم$^{-1}$) تعود لمجموعة (C-Cl) للمركب (7) كما موضح في الجدول (4) .

الجدول رقم (4) : طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية للمركبات (3-9)

Comp. No.	IR ν cm^{-1} (KBr)					UV (EtOH) λ_{max} (nm)
	C=C	C=O	C-H aliphatic	C-H Aromatic	Others	
3	1600	1650	2988	3045	-	286
4	1602	1664	2971	3070	3440 (OH)	300
5	1618	1640	2970	3050	-	289
6	1608	1660	2977	3060	1066 (C-O-C)	290
7	1610	1655	2980	3050	711 (C-Cl)	294
8	1600	1654	2839	2964	3446 (OH)	296
9	1605	1655	2960	3055	-	293

تم تشخيص المركبات (10–16) المحضرة من خلال قياس درجات الانصهار وقياس طيف الأشعة تحت الحمراء , حيث أظهرت حزم (1618–1635سم$^{-1}$) تعود لمط (C=C) , وحزم (1097–1180سم$^{-1}$) تعود لمط (C–N) , وحزم (3406–3444سم$^{-1}$) تعود لمط (NH) كما شخصت المركبات (10–16) باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون كما في الجدول (6) فقد أعطى حزم امتصاص عند المدى (7–7.8ppm) تعود لـ CH الحلقات الاروماتية كما وأعطى حزمة امتصاص عند (4.7–4.9ppm) تعود لـ (OH) للمركبين (11،15) على التوالي ،

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

وحزمة امتصاص عند المدى (2.7–2.3ppm) تعود لـ (NH) ، وحزمة امتصاص عند المدى (3.5–3.2ppm) تعود لـ (CH_2) كما موضح في الجدول (6) .

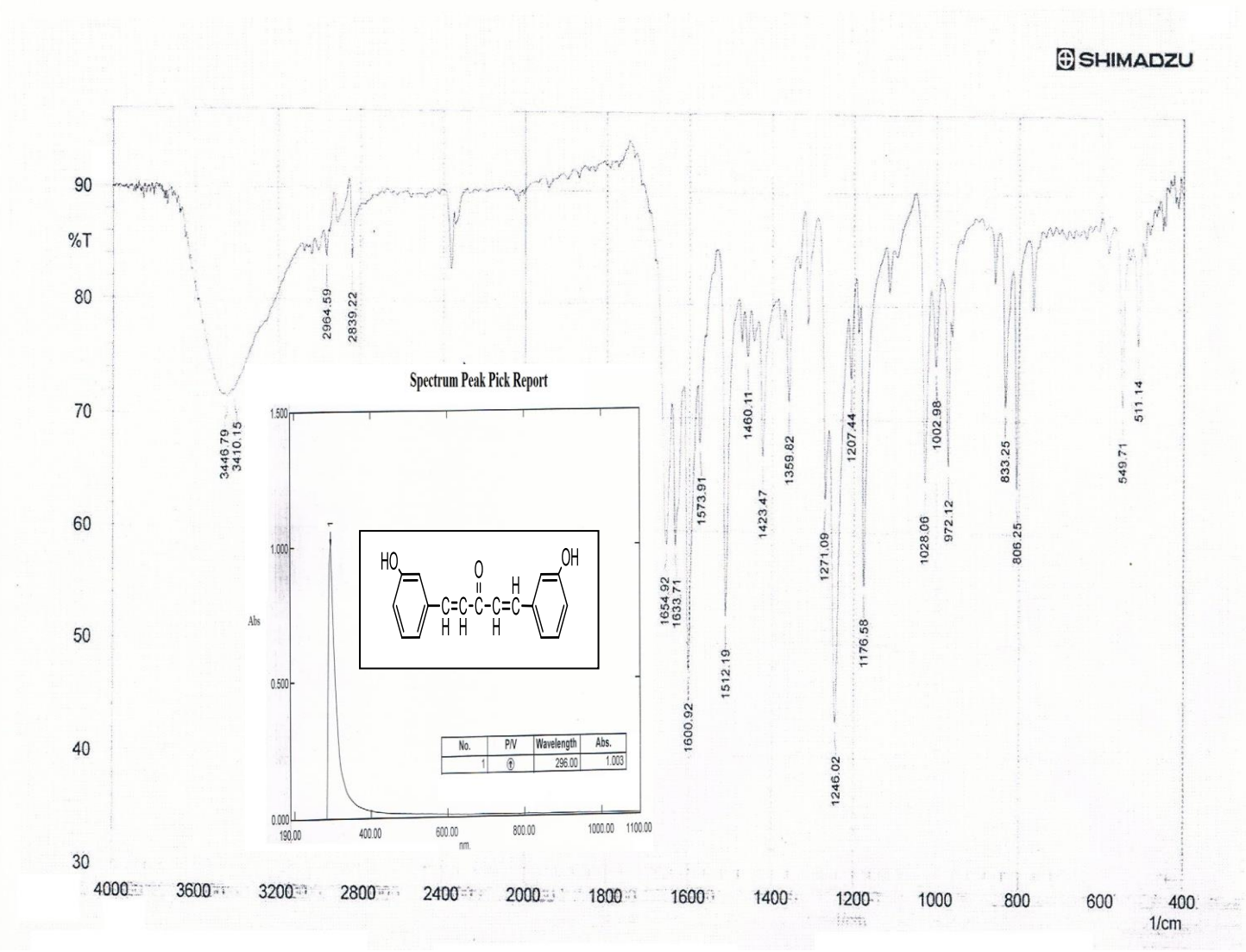
جدول رقم (5) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات (10-16)

Comp. No.	IR ν cm^{-1} (KBr)						
	C-N	NH	C-H aliphatic	C-H aromatic	C=O	C=C	Others
10	1155	3444	2988	3045	1650	1600	-
11	1168	3415	2980	3075	1654	1613	3446 (OH)
12	1166	3410	2970	3050	1640	1608	-
13	1170	3419	2977	3060	1660	1580	1028 (C-O-C)
14	1097	3406	2980	3050	1655	1600	696 (C-Cl)
15	1180	3420	2971	3070	1664	1595	3440 (OH)
16	1180	3430	2960	3055	1655	1605	-

جدول رقم (6):طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والاشعة فوق البنفسجية للمركبات (10-16)

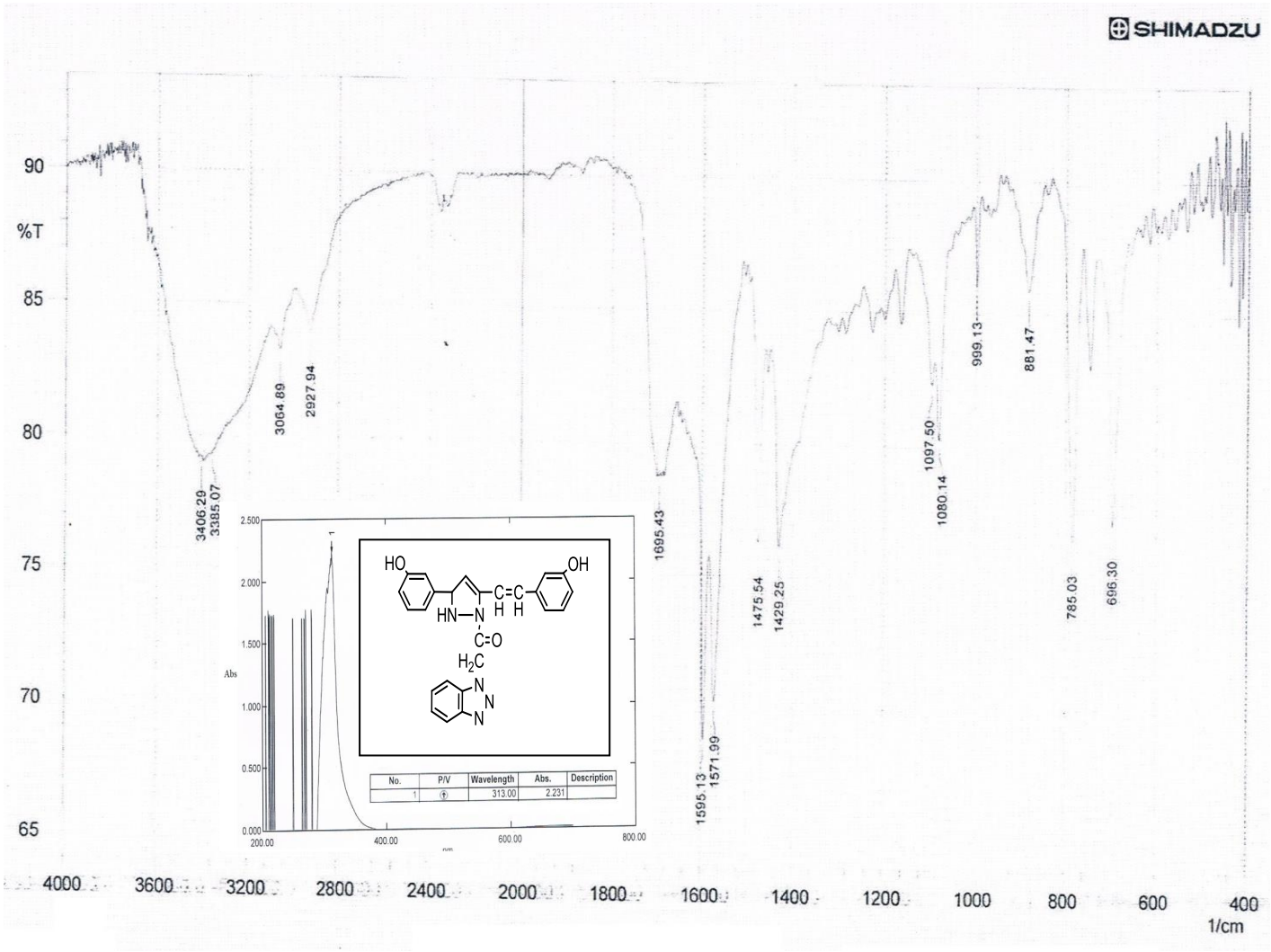
Compound No.	^{1}H-NMR (d_6-DMSO) δ (ppm)	UV (EtOH) λ_{max} (nm)
10	7-7.6(CH)aromatic ,2.4(NH),3.2(CH_2)	310
11	7-7.5(CH)aromatic ,2.3(NH),3.4(CH_2),4.7(OH)	320
12	7.1-7.8(CH)aromatic ,2.4(NH),3.45(CH_2)	322
13	7.2-7.6(CH)aromatic ,2.55(NH),3.5(CH_2)	315
14	7-7.4(CH)aromatic ,2.6(NH),3.44(CH_2)	302
15	7.1-7.8(CH)aromatic ,2.3(NH),3.2(CH_2),4.9(OH)	313
16	7-7.3(CH)aromatic ,2.7(NH),3.3(CH_2)	326

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849



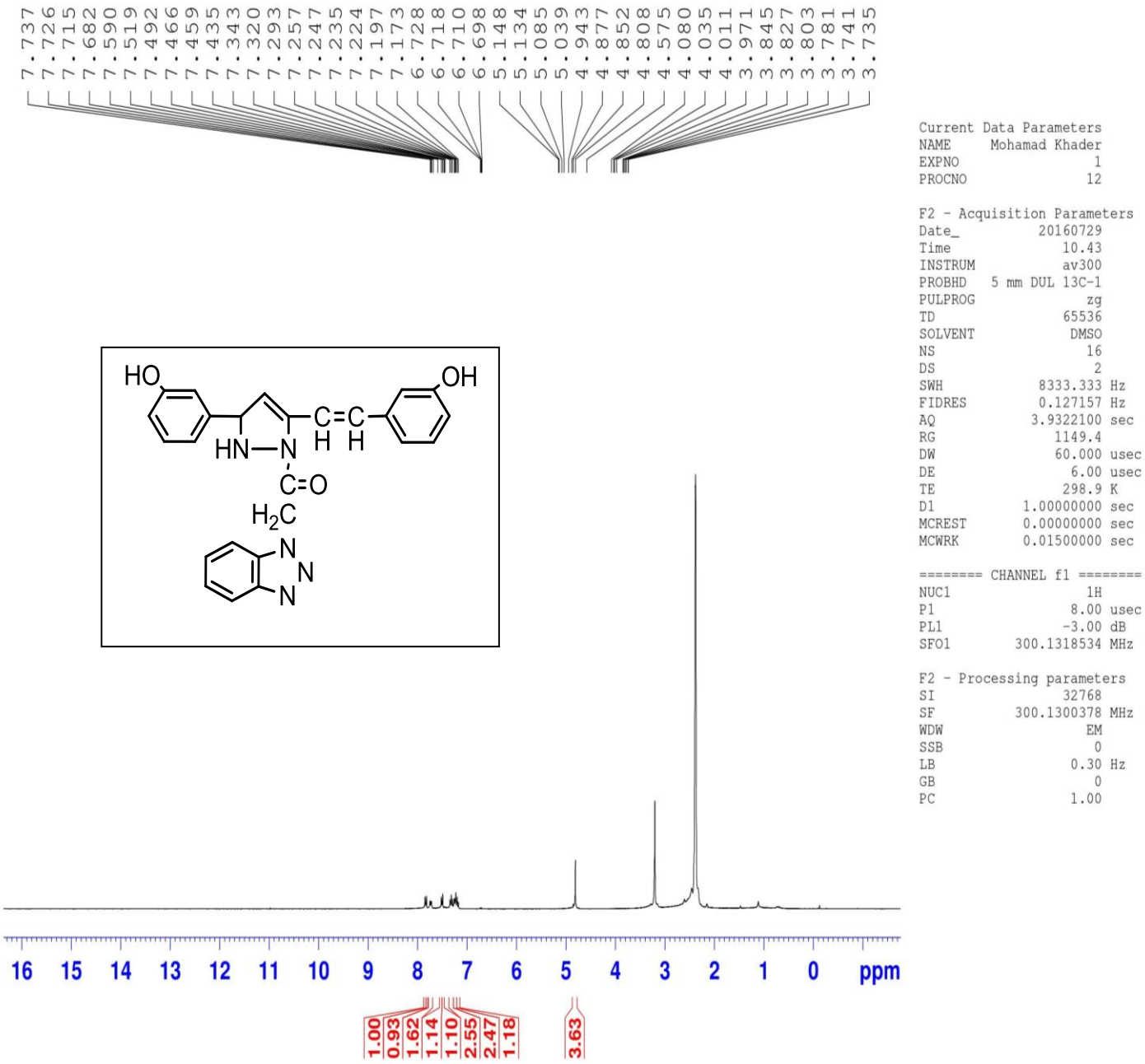
الشكل رقم (1) : يمثل طيف الـ IR وUV للمركب رقم (8)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849



الشكل رقم (2) : يمثل طيف الـ IR و UV للمركب رقم (15)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849



الشكل رقم (3) : يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H-NMR للمركب رقم (15)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849

4.المصادر : (References)

[1]- Dilipkumar P., Supriyo S., Shefali S. Importance of pyrazole moiety in he field if cance;Inter. J. of pharmacy and pharmaceutical sciences 2012:4(2);98-104 .

[2]- Priyadarsini P., Ujwala B., venkata Rao C., Madhava Rao V., Synthesis and an microbial activity of some novel pyrazoles. Der Pharmacia le er .2012 4(4):1123-1128 .

[3]- Chauhana A, Sharma PK, Kaushik N. , Kumar N. Synthesis of NovalPyrazole Analogues as Efficacious Antimicrobial Agents. Int J. Pharm pharmSci 2011;3Suppl5:166-76 .

[4]- Pasin M.,Ferreria O., Saraiva L. , et. Al.Synthesis a series of pyrazole derivatives and screened for antioxidant activity .BrazJ MedBiol Res. 2010 ;43: 1193-1202 .

[5]- Aliwaid S., Yadav M., Pathac D., Synthesis and characterization of some substituted pyrazole as analgesics and anti-flammatory agents . Der. Pharma chemical, 2011:3:215-222 .

[6]- Sliver K. S., Soderlund D.M., Action of pyrazoline type insecticides at neuronal target side. BiochemPhysiol ,2005;81; 136-143 .

[7]- Hua Wu ,Jun-Tao Feng, Kai-Chun Lin, and Xing Zhang. Synthesis and herbicidal activity of substituted pyrazoleisothiocyanates.Moleculaes,;17; 12187-12196, 2012.

[8]-Krygowski, T. M. ; Anulewicz, R. ; Cyrafiski, M. K.; Puchala, A. ;Rasata, D. *Tetrahedron* 54, 12295, 1998.

[9]- Behr, L. C.; Fusco, R. ; Jarboe, C, H,; *The Chemistry of Heterocyclic Chemistry: Pyrazoles, pyrazolines, Pyrazolidines Indazoles and Condensed Ring*: Wiley & Sons ; London, 1967.

[10]-a-Knorr, L. *Ber Dtsch. Chem. Ges*. 16, 2597, 1883,b- Sakya, S. M. Knorr *Pyrazole synthesis ,In Name Reaction in Heterocyclic Chemistry*: Corey, E. J. , Ed; Wiley & Sons : Hoboken, NJ, 292, 2005.

[11]-Heller, S. T.; Nataragan, S. R. *Org. Lett*. 8 ,2675, 2006.

[12]-Fustero, S.; Simon-Fuentes, A.; Sanz-Cervera, J. F. *Org. Prep. Proced.Int*. 41, 253, 2009.

[13]-Katritzky,A.R.; Wany,M.;Zhang, S.; Voronkov,M.V.; *J. Org. Chem.*;66,6787,2011.

[14]-Shirarama, H.B.; SHiranada, M.K. and Veerendra, B.; *Ind.J.Het.CHem.*;12,135,2002

[15]-Bhat,A.;Puri,S.c.;Qurish,M.A.;Dhar,K.L.;Qazi,G.N.;Synthetic commun.,35,1135,2005

[16]- Seranthimata S., et.al., Synthesis characterization and biological evalution of some pyrazoles derived from alph-beta-dibromo-4,4-difluorochalcone. Der pharma chemical,2012;4(2);587-592 .

[17]- نعم حازم سليم ,تحضير بعض المركبات غير المتجانسة الخماسية مجلة التربية والعلم,2012: 25 (3)1-12 .

[18]- Saini R., Rai A. K., Kesari AN. And Yar M. Asian J. research Chem.;2(1), 2009.

[19]- Durst .H.D. and Gokel.G.W."Experimental Organic Chemistry", MC Graw-Hill,Inc.,371,374-376,(1980) .

[20]- Dalpozzo.R.,Denino.A.and Intorno.E.,Chalcone prep.,Tetrahedron,53,7,2585-2590,(1997) .

[21]- Conard, C.R. and Dolliver, M.A.,Dibenzal acetone prep., Org. Synth. Coll. Vol. 2, 167, (1943) .

[22]- جون ب انتريكين و نيكولاس كيرونير، ترجمة شندالة، موفق ياسين؛ صالح، روعة غياث الدين والجبور، نزار حسن، (1986)، "تشخيص المركبات العضوية"، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 166، 211.

[23]- March, Jerry; *Advanced organic chemistry*: *Reaction ,Mechanism, and Structure*(3rd ed.), New York: Wiely, ISBN 0-471-85472-7(1985).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 11, Issue 4, December 2016 , p.p(141-158)
ISSN 1992 – 0849