

SYNTHESE ET COURBES SOLVATOCHROMIQUES D'AZO-COMPOSES A USAGE TINCTORIAL

Reçu le 06/12/2003 – Accepté le 31/12/2004

Résumé

Une synthèse de quelques dérivés d'azo-composés à usage tinctorial par réaction de diazotation d'arylamines chromogènes suivie d'une copulation sur le β -naphthol a été effectuée pour conduire à l'obtention des produits porteurs de la fonction diazo $N=N$.

Une étude solvatochromique des propriétés d'absorption électronique en relation avec la polarité du solvant et des effets structuraux des azo-composés préparés a été réalisée.

La contribution des formes tautomères azo et quinonehydrazone des substances considérées est particulièrement mise en relief par des courbes de variation quantitatives correspondantes en fonction de la polarité du solvant par spectroscopie U.V-Visible.

Mots clés: azo-composés, β -naphthol, diazotation, solvatochromie, tautométrie.

Abstract

Synthesis of tinctorial azo-compounds by diazotization reaction of chromogen arylamines followed by copulation reaction with β -naphthol was occurred to give azo-compounds.

Solvatochromic study of electronic absorption spectroscopy properties on term of relation between solvents polarity and structural effect of them was discussed.

Contributions of the azo and quinonehydrazone tautomers forms was illustrated by correspondent quantitative curves according to the polarity effect of the solvents.

Keywords: azo-compounds, β -naphthol, diazotization, solvatochromism, tautomerism.

A. BOUCHOUL
S.E. BOUAUD
C. RIHANE
A. BEGHIDJDA
M. BENATHMANE

Laboratoire de Chimie Moléculaire,
du Contrôle de l'Environnement
et des Mesures Physico-chimiques
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Université Mentouri
Constantine (Algérie)

ملخص

يتناول هذا البحث تخضير سلسلة من مركبات عضوية ملونة ذات وظيفة "أزو"، ثم دراسة النسب المتماكبات "أزو" و "هيدرازو" بواسطة الأشعة المرئية وما فوق البنفسجي بدلالة قطبية المذيب المستعمل مع رسم المنحنيات المناسبة.
الكلمات المفتاحية: مركبات "أزو"، ملونات، نفثول، النوبانية، التماكب.

La préparation de substances à usage tinctorial demeure toujours un vaste domaine d'investigation qui ne cesse de se développer [1-12]. Les colorants azoïques caractérisés par le(s) chromophore(s) $-N=N-$ sont particulièrement intéressants et constituent par leur caractère multi-appliqué l'une des classes la plus importante de la chimie des colorants organiques synthétiques [13-15]. Leurs applications agro-sanito-industrielles sont nombreuses et variées : domaines pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, textile, photographique, teinture, ... [4,5,16-24]. Leur particularité d'absorber à faible concentration ($10^{-5}M$) dans le domaine U.V-Visible leur confère un intérêt essentiel dans l'étude de la détermination de leurs propriétés spectroscopiques et de la variation de ces dernières en fonction de la nature structurale du solvant utilisé [25,26].

En plus des divers et vastes domaines d'application industriels suscités, les composés considérés peuvent, sous réserve d'un choix de solvant adéquat, être utilisés comme référence interne pour contrôler les réactions d'ozonolyse sélectives de substrats polyéniques. En effet, leur introduction à l'état de trace dans le mélange réactionnel, permet par le changement de leur teinte, d'indiquer la fin de la réaction [27].

L'objectif de ce travail est de synthétiser quelques azo-composés et d'étudier leurs propriétés solvatochromiques par spectroscopie U.V-Visible en vue de mettre en relief les contributions respectives des différentes formes tautomères théoriquement probables et d'évaluer leur coexistence respectives en fonction de la nature du solvant mis en jeu dans le milieu.

PARTIE EXPERIMENTALE

PROTOCOLE OPERATOIRE DE SYNTHESE

On dissout sous agitation 0,054 mole d'amine aromatique dans une solution formée de 46 ml d'acide chlorhydrique et 16 ml d'eau. On ajoute 0,058 mole de nitrite de sodium préalablement dissout dans 20 ml d'eau glacée.

Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. On ajoute ensuite goutte à goutte à froid (0-5°C), la solution de sel de diazonium formée à une solution aqueuse basique de β -naphtol constituée de 0,055 mole dissoute dans 45 ml de NaOH à 10%. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation pendant 3h.

Le solide rouge-orangé obtenu est filtré, séché et recristallisé dans l'acide acétique glacial [29].

MESURE DES POINT DE FUSION

Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un banc Kofler à commande électronique préalablement étalonné, avant chaque mesure, avec les substances respectives suivantes :

- azobenzène : 68°C
- acétanilide : 114,5°C
- benzanilide : 163°C
- salophène : 191°C.

SPECTROSCOPIE U.V-VISIBLE

Les spectres d'absorption électroniques sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-Visible de type ROLAND DG piloté par ordinateur sous logiciel SECOMAM S1000PC. Les longueurs d'onde λ des bandes d'absorption sont exprimées en nanomètre (Tab.1).

Les portes échantillons sont des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

TECHNIQUES DE PURIFICATION DES PRODUITS

Purification des solvants

Méthanol : Eb = 64,6 °C.

Le produit Merck 99,9 % est porté à reflux sur de la tournure de magnésium pendant 6 heures puis distillé. Le distillat obtenu est ensuite laissé sécher, pendant une nuit, sur tamis moléculaire 3A (10% w/v) puis distillé à nouveau [66].

Acétone : Eb = 56 °C.

Le produit Flucka de pureté 99,9% est séché sur

tamis moléculaire 3A (10% w/v) pendant une nuit ; il est ensuite mis sous agitation avec l'anhydride borique B₂O₃ (5% w/v) pendant 24 heures puis distillé. En effet B₂O₃ est un excellent agent desséchant pour l'acétone et l'acétonitrile [67].

Ethanol : Eb = 78 °C.

Le produit commercial Aldrich 99,9% (absolu) est purifié selon la même procédure que le méthanol en utilisant les tamis moléculaires type 3A (5% w/v) [68].

Toluène : Eb = 111 °C.

Le produit Merck de qualité 99,9% est préalablement séché sur du chlorure de calcium puis distillé. Le distillat obtenu est ensuite stocké sur sodium pendant une nuit avant d'être distillé à nouveau sur P₂O₅ [69].

Hexane : Eb = 69 °C.

Le produit commercial Merck de qualité 99% est mis sous agitation dans l'acide sulfurique concentré, il est ensuite lavé à l'eau, séché sur sodium puis distillé [70].

Acétate d'éthyle : Eb = 77,1 °C.

Le produit commercial Prolabo 97% est porté à reflux sur K₂CO₃ pendant 24 heures, il est ensuite distillé sur P₂O₅ [71].

Purification des produits de synthèse

Les produits de synthèse, conservés à l'obscurité, sont recristallisés deux fois dans l'acide acétique glacial avant leur utilisation pour la préparation des solutions à analyser.

Préparation des solutions à analyser

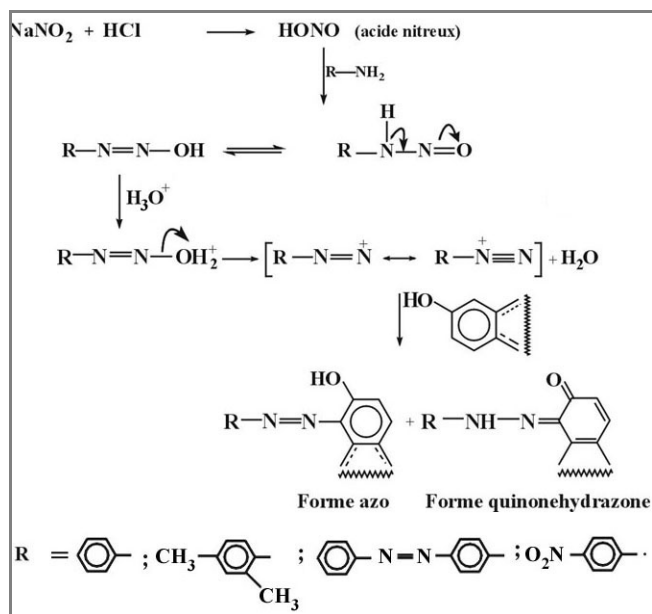
Les solutions des différents azo-composés de concentration 10⁻⁵ M sont préparées par dilution à partir d'une solution « mère » préalable 10⁻² M dans des fioles jaugées à bouchons rodés en verre Pyrex. Elles sont soigneusement conservées à l'obscurité à l'intérieur d'une boîte à gant rigoureusement sèche avant leur utilisation.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Une synthèse et une caractérisation de quelques dérivés d'azo-composés par réaction de diazotation d'arylamines suivie d'une copulation sur la β -naphtol ont été réalisées selon le schéma réactionnel [28-35]:

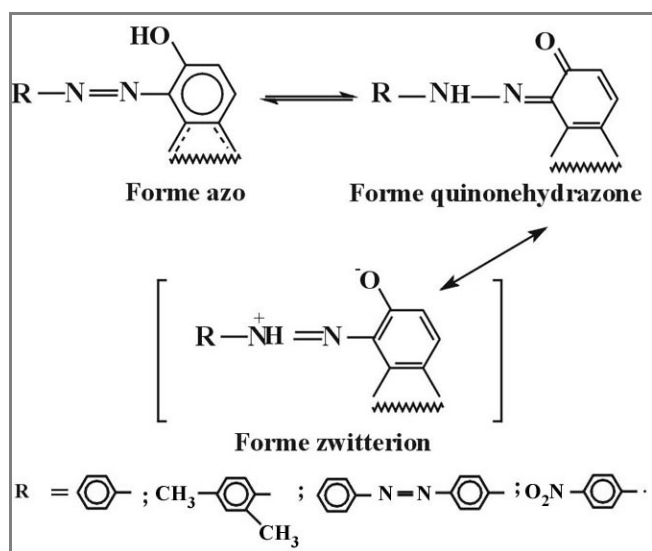
Tableau 1: Maximum d'absorption $\lambda_{\max}$ en nm et densité optique des formes azo et quinonehydrazone des différents composés .

Composés		I	II	III	IV
Solvants	Forme	$\lambda_{\max}$ (D.O)	$\lambda_{\max}$ (D.O)	$\lambda_{\max}$ (D.O)	$\lambda_{\max}$ (D.O)
Acétone	Azo	436,4 (0,158)	428,6 (0,224)	347,1 (0,158)	417,2 (0,178)
	Hydrazo	472,7 (0,183)	489,3 (0,268)	500,2 (0,296)	480,8 (0,354)
Méthanol	Azo	409,7 (0,170)	421,8 (0,072)	350,1 (0,191)	421,7 (0,173)
	Hydrazo	483,3 (0,210)	498,8 (0,120)	510,1 (0,362)	484,3 (0,348)
AcOEt	Azo	432,0 (0,179)	423,8 (0,134)	419,7 (0,171)	415,7 (0,133)
	Hydrazo	472,1 (0,209)	486,4 (0,159)	501,2 (0,394)	481,3 (0,284)
Toluène	Azo	439,2 (0,169)	430,0 (0,173)	444,5 (0,252)	422,7 (0,417)
	Hydrazo	477,2 (0,206)	490,6 (0,219)	507,2 (0,516)	486,3 (0,909)
Hexane	Azo	402,8 (0,136)	424,7 (0,158)	347,1 (0,189)	417,7 (0,037)
	Hydrazo	468,4 (0,169)	475,3 (0,164)	497,2 (0,292)	480,3 (0,081)



Les produits obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

Les formes tautomères théoriquement possibles des azo-composés synthétisés sont les suivantes:



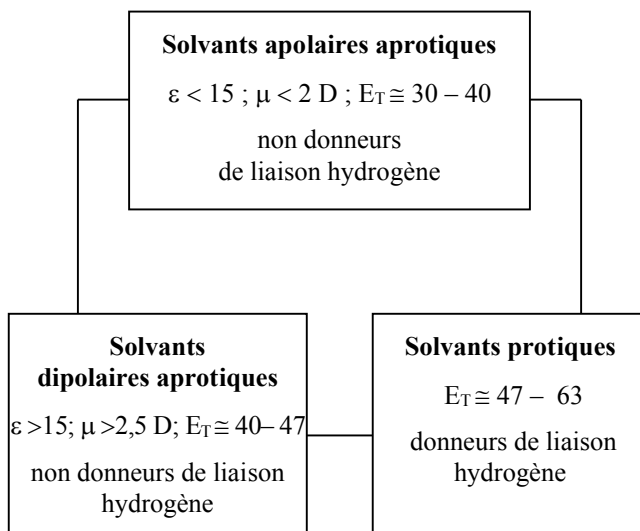
λ_{max} (azo): 350-450 nm; λ_{max} (hydrazo): 470-500 nm [36].

Préparation des solutions pour analyse spectroscopique

Une série de solutions 10^{-5}M des composés **I**, **II**, **III** et **IV** sont minutieusement préparées à température ambiante (25°C) et conservées à l'obscurité dans une série de solvants rigoureusement anhydres et purs avant l'enregistrement de leurs spectres U.V-Visibles [37,38].

Il est bien connu que les solvants usuels utilisés en chimie organique, ne peuvent guère se classer selon un schéma simple, du fait de la variété de leurs propriétés physico-chimiques. Beaucoup d'essais de classification sont proposés sous divers aspects correspondant le plus souvent à des répartitions limitatives à caractère généralement qualitatif [39-43].

Selon la classification de Parker, on peut scinder les solvants organiques en trois groupes principaux selon leur interaction spécifique avec le soluté [44] (Schéma 1 et Tab.3).



ϵ : constante diélectrique ;
 μ : moment dipolaire en Debye ;
 E_T : paramètre empirique issu de mesure spectroscopique (en kcal/mole).

Classification des solvants selon Parker [44] .

Tableau 2: Structure des azo-composés synthétisés.

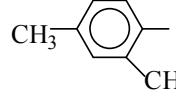
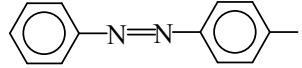
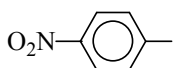
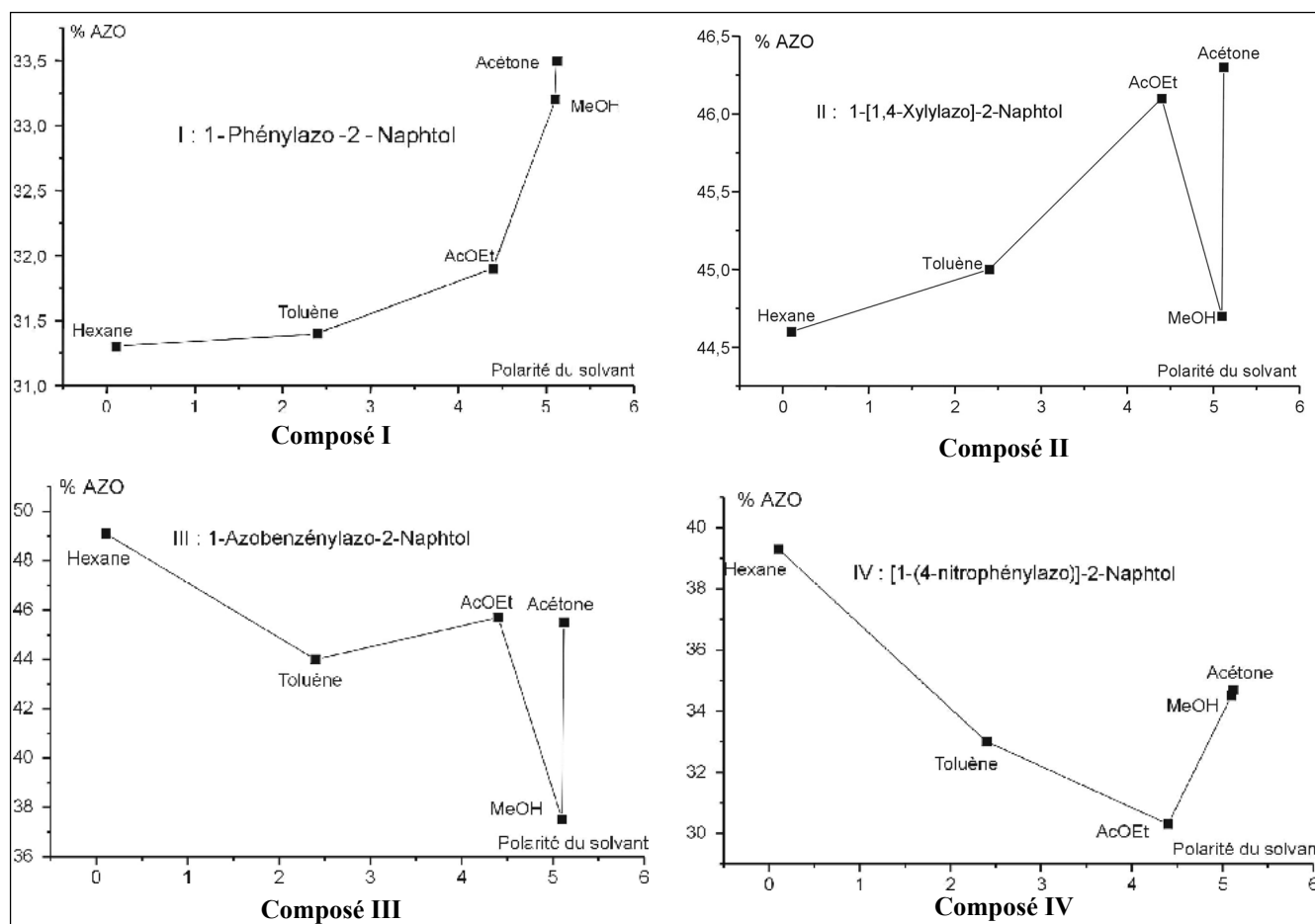
Composés	R	Nom	M(g)	Pt °C
I		1-phénylazo-2-naphtol	248,29	132
II		1-[1,4-xylylazo]-2-naphtol	276,34	157
III		1-azobenzénylazo-2-naphtol	352,40	199
IV		[1-(4-nitrophénylazo)]-2-naphtol	293,28	250

Tableau 3: Caractéristiques physiques des solvants utilisés [45].

	Solvant	Nature	Polarité	Force	ϵ	$\mu(D)$	Limite de transparence
1	Méthanol	Polaire protique	5.1	0.95	32.6	1.65	205 nm
2	Acétone	Polaire aprotique	5.1	0.56	20.7	2.70	330 nm
3	AcOEt	Polaire aprotique	4.4	0.58	6.0	1.85	256 nm
4	Ethanol	Polaire protique	4.3	0.88	24.3	1.70	210 nm
5	Toluène	Apolaire aprotique	2.4	0.29	2.40	0.4	285 nm
6	Hexane	Apolaire aprotique	0.1	0.01	1.90	00	190 nm

**Figure 1:** Courbes de variation quantitative des formes azo en fonction de la polarité du solvant.

La position et l'intensité des bandes d'absorption des différents composés varient en fonction du type de solvant utilisé et que l'effet relève essentiellement de :

- la nature structurale du solvant ;
- la nature de la bande d'absorption considérée

[K : $\pi \rightarrow \pi^*$, R : $n \rightarrow \pi^*$, B : $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatique)] ;

- la nature structurale du soluté impliqué [46-48].

L'effet de solvant sur le spectre d'absorption électronique d'une substance est connu depuis fort longtemps. Hantzsch a baptisé le phénomène de la variation de la position, de l'intensité et de la forme des bandes d'absorption d'un composé en fonction du solvant impliqué sous la dénomination de « solvatochromie » [49].

L'effet combiné soluté-solvant-spectre d'absorption permet dans certains cas bien définis d'étudier qualitativement ou quantitativement les équilibres azo-hydrazo et caractériser

par le biais de courbes solvatochromiques d'absorption l'abondance relative des formes tautomères mises en jeu en fonction des solvants impliqués et de la concentration de l'azo-composé pris comme soluté à température constante [50,51] (Fig.1).

La recherche d'une relation de corrélation entre l'influence du solvant et l'allure des spectres d'absorption électroniques a conduit Kundt à proposer en 1878 la règle qui porta par la suite son nom ; en effet à l'aide des spectres de six colorants, (chlorophylle, fuschine, vert d'aniline, cyanine, quinzarine et jaune d'œuf), dans douze solvants différents, Kundt énonça que : « *le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant croît* » [52].

La validité restreinte de cette règle, constatée entre autres, pour l'influence du solvant sur certaines classes de

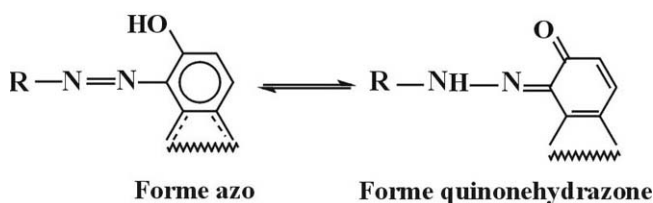
Tableau 4: Variation quantitative des formes azo et hydrazo en fonction du solvant à 25°C.

Solvant	Composés							
	I		II		III		IV	
	%A	%H	%A	%H	%A	%H	%A	%H
Acétone	33,5	66,5	46,3	53,7	45,5	54,5	34,7	65,3
MeOH	33,2	66,8	44,7	53,3	37,5	62,5	34,5	65,5
AcOEt	31,9	68,1	46,1	53,9	45,7	54,3	30,3	69,7
Toluène	31,4	68,6	45	55	44	56	33	67
Hexane	31,3	68,7	44,6	55,4	49,1	50,9	39,3	60,7

%A = % AZO ; %H = % HYDRAZO.

composés conduisit Scheibe et collaborateurs à concevoir l'influence du solvant sur les molécules dissoutes comme l'action d'un champ électrique dont la cause proviendrait des propriétés dipolaires des molécules impliquées. La notion de pouvoir solvatant général du solvant fut alors introduite dans les études des vitesses de réaction chimiques et de position d'équilibres [53].

L'étude et l'évaluation quantitative les proportions respectives des formes tautomères azo et quinonehydrazone, par spectroscopie UV-Visible, à 25°C de l'équilibre :



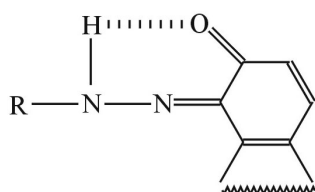
conduit aux résultats représentés dans le tableau 4.

Remarque

Les pourcentages des deux formes tautomères azo et quinonehydrazone des différents composés sont calculés à partir des densités optiques respectives des spectres électroniques U.V-Visible correspondants [54-65] (Tab.4).

CONCLUSION

On constate que dans l'ensemble des solvants considérés la forme quinonehydrazone est relativement prépondérante par rapport à la forme azo correspondante pour toutes les substances examinées ; ce résultat est justifié par l'étendue de la conjugaison et du chélate cyclique potentiel stable qui peut se former :



Cependant, conjointement au solvant, la nature structurale de R influence aussi les proportions respectives des deux formes en équilibre. En effet, on peut observer que quand le groupement R est un résidu qui permet une plus grande étendue de la conjugaison de la structure

globale, la forme azo est singulièrement favorisée par les solvants apolaires aprotiques comme l'hexane par exemple.

Remerciements:

Nos remerciements vont à toute l'équipe de recherche du Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures physico-chimiques (LACMOM) de l'Université Mentouri Constantine et plus particulièrement à Monsieur L. OUAHAB, Directeur de Recherche à l'Université de Rennes pour sa constante collaboration, son aide précieuse et ses fructueux conseils.

REFERENCES

- [1]- Griffiths J., « Colour and Constitution of Organic Molecules », Academic Press, New York, (1976).
- [2]- Abrahart E.N., « Dyes and Their Intermediates », 2nd Ed., Edward Arnold Publishers, (1977), pp.72-116.
- [3]- Sokolowska J., Hinks D. and Freeman H.S., *Dyes and Pigments*, Vol. 48, N°1, (2001), pp. 15-27.
- [4]- Yao W. and Qian X., *Dyes and Pigments*, Vol. 48, N°1, (2001), pp. 43-47.
- [5]- Austin J.T., « Shreve's Chemical Process Industry », Mc Graw Hill, New York, (1986).
- [6]- Zollinger H., « Color Chemistry », 2nd Ed., VCH Publishers Inc., New York, (1991).
- [7]- Venkataraman K., « The Chemistry of Synthetic Dyes », Vol.III, John Wiley and Sons, New York, (1978), pp.109-137.
- [8]- Burkinshaw S. M, Lagonika K. and Marfell D. J. , *Dyes and Pigments*, Vol. 58, N°2, (2003), pp.157-170.
- [9]- Kim S.H., Ock K.S., Kim J.H., Koh K.N. and Kang S.W., *Dyes and Pigments*, Vol.48, N°1, (2001), pp.1- 6.
- [10]- Hinks D., Freeman H., Arai Y., Ando H., *Dyes and Pigments*, Vol.48, N°1, (2001), pp.7-13.
- [11]- Peter E., *Dyes and Pigments*, Vol.48, N°3, (2001), pp.187-195.
- [12]- Hedayatullah M., « Les colorants synthétiques », P.U.F. Edition , (1976), pp. 54-84.
- [13]- Albert J., Gonzalez A., Granell J., Moragaz R., Solans X. and Bardia M.F., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1998), pp.1781-1785.
- [14]- Bertolasi V., Gilli P., Ferriti V. and Gilli G., *Chem.Eur. J.*, Vol.2, (1996), pp. 925-929.
- [15]- Pearce C. I., Lloyd J. R and Guthrie J. T. : a review, *Dyes and Pigments*, (2003), pp.179-196.
- [16]- Fennerty M.B., *Gastrointest. Endosc.*, Vol.47, N°3, (1998), pp.313-315.
- [17]- Shaffer R.T., Francis, J.M., Carrougner J.G., Root S.S., Angueira C.E., Szyjowski R., Kadakia S.C., *Gastrointest. Endosc.*, Vol.47, N°3, (1998), pp.257-260.
- [18]- Papazian A., Descombes P., Capron J.-P., Lorriaux A., *Gastroentero. Clin. Biol.*, Vol. 9, (1985), pp.16-22.
- [19]- Dawsey S.M., Fleischer D.E., Wang G.Q., Zhou B., Kidwell

- J.A., Lu N., Lewin K.J., *China. Cancer*, Vol. 83, N°2, (1998), pp. 220-231.
- [20]- Niveloni S., Fiorini A., Dezi R., Pedreira S., Smecul E., Vazquez H., Cabanne A., Boerr L.A., Valero J., Kogan Z., Maurino E., Bai J.C., *Gastrointest Endosc.*, Vol.47, N°3, (1998), pp.223-229.
- [21]- Yao W. and Qian X., *Dyes and Pigments*, Vol. 48, N°1, (2001), pp.43-47.
- [22]- Noonan J., « Handbook of Food Additives », Chemical Rubber Compagny, Cleveland, Ohio, (1968), pp. 25-49.
- [23]- Zuckerman S. and Senackerib J., « Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics », In: *Encyclopedia of Chemical Technology* », 3rd Ed., Vol.6, Wiley, New York, (1979), pp. 561-596.
- [24]- Kim S.H., J.H. Kim, J. Cui, Y. Gal, S. Jin and K. Koh, *Dyes And Pigments*, Vol. 55, N°1, (2002), pp.1-7.
- [25]- Reichtardt C., « Effets de Solvant en Chimie Organique », Flammarion Sciences Ed., (1969), pp. 11-126.
- [26]- Davies M.M. and Hetzer H.B., *Ann.Chem.*, Vol.38, (1966), pp. 451-455.
- [27]- Veysoglu T., Mitscher L.A. and Swayse J.K., *Synthesis*, N°10, (1980), pp. 807- 810.
- [28]- Serratosa F. and Xicart J., « Organic Chemistry In Action : *The Design of Organic Synthesis* », 2nd Ed., Elseviers Publishers, (1996), p.58.
- [29]- Vogel A.I., « Pratical Organic Chemistry », 3rd Ed., (1991), pp.946-952.
- [30]- Saunders K.H. and Allen R.L.M., « Aromatics Diazo Coumpounds », 3rd Ed., Edward Arnold, London, (1985).
- [31]- Boume J.R. , Ravindranath K. and Thoma S., *J. Org. Chem.*, Vol.53, (1988), pp. 5166-69.
- [32]- Weaver M.A. and Shuyleworth L., *Dyes and Pigments*, Vol.3, (1982), pp. 81-85.
- [33]- Butler R.N., *Chem. Rev.*, Vol.75, (1975), pp. 241-44.
- [34]- Van Cott K. E., Amos T., Gibson H. W., Davis R. M. and Heflin J. R., *Dyes and Pigments*, Vol. 8, N°3, (2003), pp. 145-155.
- [35]- Sokolowska J., Hinks D. and Freeman H.S., *Dyes and Pigments*, Vol.48, N°1, (2001), p.15-27.
- [36]- Yagi Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol.36, N°5, (1963), pp. 487-492.
- [37]- Riddick J.A. and Bunger W., « Techniques of Chemistry : Vol.II, *Organic Solvents* », John Wiley and Sons, 3th.Ed., (1970).
- [38]- Leonard J., Lygo B. and Procter G., « Advanced Pratical Organic Chemistry », 2nd.Ed., Chapman and Hall, New York, (1996).
- [39]- Brenon-Audat F., Rafflegeau F. et PrevotEAU D., « Chimie Inorganique et Générale : TP Commentés », 2nd Ed., Dunod, Paris, (1999), pp.139-145.
- [40]- Tremillon B., « La Chimie en Solvants non Aqueux », PUF , (1971), p.102.
- [41]- Berger S., Hauff S., Niederer P. and Rieker A., *Tetrahedron Lett.*, (1972), 2581.
- [42]- Bubnov N.N., Bilevitch K.A., Poljakova L.A. and Okhlobystin O.Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972), pp.1058-1060.
- [43]- Koshi J.K., *Acta Chem. Scand.*, Vol.44, (1990), p.409.
- [44]- Parker A.J., *Phys. Org. Chem.*, 5, (1967), p.173.
- [45]- Elvers B., Hawkins S. and Russey W., « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : *Analytical Methods I* », Vol. B5, 5th Ed., VCH Publishers, New York, (1994), p.259.
- [46]- Sawyer D.T., Heineman, W.R., Beebe J.M., « Chemistry Experiments for Instrumental Methods », John Wiley and Sons Inc., (1984), pp.215-221.
- [47]- Okawara M., Kitao T., Hirashima T. and Matsuyuka A., « Organic Colorants », Elsevier Science Publishers, (1988), pp.114-120.
- [48]- Villanuala L., Carballido A. and Muniz J., *J. An. Bromatol.*, (1968), 20, pp.113-136.
- [49]- Hantzsch A., *Chem. Ber.*, Vol.55, (1922), p. 953.
- [50]- Dimroth O., *Ann. Chem.*, Vol.399, (1913), p. 91.
- [51]- Meyer K.H., *Chem. Ber.*, Vol. 47, (1914), p.826.
- [52]- Kundt A., *Ann. Phys. Chem.*, Vol.4, (1878), p.34.
- [53]- Scheibe G., Felger E. and Roessler G., *Chem. Ber.*, Vol.60, (1927), 1406.
- [54]- Shawali A.S., Harb N.M.S. and Bdahdah K.O., *J. Heterocycl. Chem.*, Vol.22, (1985), 1397.
- [55]- Traven V.F., Tsykangova A.M. and Stepanov B.L., *Zh. Org. Khim.*, 21, (1985), 1539. [*Chem. Abstr.* (1985), 103, 143344w.].
- [56]- Kelemen J., Kormany G. and Rihs J., *Dyes and Pigments*, Vol.3, (1982), p.249.
- [57]- Kishimoto S., Kitahara S., Manabe O. and Hiyama H., *J. Org. Chem.*, Vol.43, (1978), pp.3882-3886.
- [58]- Cox R.A. and Buncel E., « The Chemistry of the Hyrazo, Azo and Azoxy Groups », In : Patai S. Ed., John Wiley and Sons, New York , (1975), p.838.
- [59]- Mustroph H., *Z. Chem.*, 27, (1987), p.281.
- [60]- Petermann R., Tian M., Tatsuura S. and Furuki M., *Dyes and Pigments*, (2003), Vol. 57, N°1, pp.43-54
- [61]- Lycka A., *Dyes and Pigments*, Vol.43, N°1, (1999), pp. 27-32.
- [62]- T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztafkiewicz, *Dyes and Pigments*, Vol.57, N°1, (2003), pp.29-41.
- [63]- Van Cott K. E., Amos T., Gibson H.W., Davis R. M. and Heflin J. R. *Dyes and Pigments*, Vol. 58, N° 2, (2003), pp. 145-155.
- [64]- Christian, G.D. , « Analytical Chemistry », 3rd.Ed., Wiley, New York, (1980), pp. 411- 413.
- [65]- Abbott L.C., Faul P.M., Jansen L., Oakes J., Smith J. R. and Moore J.N. *Dyes and Pigments*, Vol.48, N°1, (2001), pp.49-56.
- [66]- Leonard J., Lygo B. and Procter G., « Advanced Practical Organic Chemistry », 2nd.Ed., Blackie Academic and Professional (*Chapman and Hall*), New York, (1996), p. 64.
- [67]- Burfield D.R. and Smithers R.H., *J. Org. Chem.*, Vol.43, (1978), p.3966
- [68]- Burfield D.R. and Smithers R.H., *J. Org. Chem.*, Vol.48, (1983), p.2420.
- [69]- Perrin D.D., Armarego W.L.F. and Perrin D.R., « Purification of Laboratory Chemicals », 2nd Ed., Pergamon Press, New York, (1980), pp. 436-437.
- [70]- Riddick J.A. and Bunger W.B., « Techniques of Chemistry: *Organic Solvents* », Vol. II, 3th. Ed., Wiley Interscience, New York, (1970), pp.594-595.
- [71]- Vogel A.I., *J. Chem. Soc.*, (1948), p.624. □