

Bir Seri Dispers Disazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Çiğdem Karabacak Atay^{1*}, Gülşah Çiçen², Tahir Tilki²

¹Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Burdur, +90 248 2134046, ckatay@mehmetakif.edu.tr

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta, +90 246 2114084

*İletişimden sorumlu yazar / Corresponding author

Geliş / Received: 15 Mayıs (May) 2016

Kabul / Accepted: 11 Ağustos (August) 2016

DOI: 10.18466/cbayarfb.281566

Özet

Çalışmamızda heterosiklik bileşenler içeren disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. *o*-, *m*- ve *p*-NO₂ anilinlerin diazoniyum tuzlarının etilsiyanoasetat ile kenetlenmesi ile etil-2-siyano-2-(2-fenilhidrazono)asetat (**1a-1c**) elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünlerin hidrazin hidrat ile halka kapanması sonucu pirazol halkası içeren 5-amino-4-(fenildiazenil)-1H-pirazol-3-ol (**2a-2c**) mono azo boyaları elde edilmiştir. Elde edilen mono azo boyaların tekrar diazolanıp sentezlediğimiz 4-metil-1-fenil-2-pirazolon ve 3-metil-1H-5-pirazolon bileşikleri ile kenetlenmesi sonucu yeni disazo boyarmaddelerinin (**3a-3c**)(**4a-4c**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen disazo sınıfı boyarmaddelerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler – Absorpsiyon, Disazo boyarmadde, Heterosiklik bileşik, Pirazol

Synthesis of a Series of Disperse Disazo Dyes and Investigation of Absorption Properties

Abstract

In our study, we aimed to synthesize diazo dyes containing heterocyclic compounds and obtain more batocromic colors. Ethyl 2-cyano-2-(2-phenylhydrazono)acetate (1a-1c) was obtained with coupling reaction of the diazonium salts of *o*-, *m*- and *p*-NO₂ aniline with ethyl cyanoacetate. 5-amino-4-(phenyldiazenyl)-1H-pyrazol-3-ol (2a-2c) mono azo dyes which are containing pyrazole ring were obtained with the ring closure of the obtained results with hydrazine hydrate. Synthesis of new disazo dyes (3a-3c)(4a-4c) were carried out with diazotized again to the obtained mono azo dye and coupling with 4-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline and 3-methyl-1H-5-pyrazolone which we were synthesized. Structures of synthesized disazo dyes were characterized by spectroscopic methods. The effects of solvent on the visible absorption spectra of the dyes were also investigated.

Keywords – Absorption, Diazo dyes, Heterocyclic compounds, Pyrazole

1 Giriş

Pirazol ve pirazol türevleri; önemli biyolojik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle organik farmasötik kimyada, üzerinde en fazla araştırma yapılan bileşik grupları arasına girmektedir [1,2]. Pirazolün kendisinin ve türevlerinin, dispers boyarmadde elde edilmesinde kenetlenme bileşenleri olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır [3]. Bu boyar maddelerin boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri başlıca tercih edilme nedenlerindedir. Azo boyarmaddelerin tek dezavantajı olan donuk renkler vermeleri ise heterosiklik bileşenler kullanımıyla daha parlak renklere dönüştürülerek ortadan kaldırılmaktadır. Bu şekilde elde edilen boyarmaddelerin çok iyi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir [4]. Nitrillerin çok sayıdaki heterosiklik bileşiklerin sentezinde ara maddeler olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Amino pirazoller hidrazin türevlerinin nitrillerle olan reaksiyonuyla kolayca elde edilebilirler [5-8]. Pirazoller biyolojik ve farmakolojik faaliyetleri nedeniyle bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır [9, 10]. Aynı zamanda pirazol bağlı kısımlar antihiperglisemik, analjezik, anti-iltihabik, anti-piretik, anti-bakteriyel ve sedatif-hipnotik faaliyetleri gibi özelliklere sahiptir [11]. Bazı azo pirazol türevleri, boyalar ve komplekslerinin sentezinde çeşitli uygulamalara sahiptir [12-18]. Pirazolonlar, antiinflamatuvar maddeler, antipiretikler ve protein kinazların inhibitörleri gibi biyolojik ve farmakolojik özellikler sergilemesi dolayısıyla birçok alanda kullanılan heteroaromatik yapılardır [19-21]. Aynı zamanda pirazolonlar, daha sonradan toksitesi rapor edilmiş olmasına rağmen herbisitler, bakterisidler ve hatta mantar öldürücü ilaçlar olarak kullanılıp, sebze büyümesinde düzenleyici mekanizmaların içine girme yeteneğine de sahiptirler [21-23]. Son zamanlarda pirazolon türevleri, antiprion bileşikler olarak da kullanılmaktadır [24]. Bu heterosiklik bileşikler, deri ve kauçuk üretiminde olduğu kadar, doğal ve sentetik tekstil boyama endüstrisinde de bir boya sınıfı olmak üzere önemli ticari uygulamalarda yapı taşı olarak bilinmektedir [21, 25, 26]. Bu önemli nedenlerden dolayı; çalışmamızda pirazol halkaları içeren yeni dispers disazo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve böylece daha batakromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. *o*-, *m*-, *p*-NO₂ anilinlerin diazonyum tuzlarının etilsiyanoasetat ile kenetlenmesi ile etil 2-

siyano-2-(2-fenilhidrazono)asetat (1a-1c) elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünlerin hidrazin hidrat ile halkalaşması sonucu pirazol halkası içeren 5-amino-4-(fenildiazenil)-1H-pirazol-3-ol (2a-2c) azo boyaları elde edilmiştir. Elde edilen mono azo boyaların tekrar diazolanıp sentezlediğimiz 4-metil-1-fenil-2-pirazolon ve 3-metil-1H-5-pirazolon bileşikleriyle kenetlenmesi sonucu yeni disazo boyarmaddelerinin (3a-3c)(4a-4c) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkileri incelenmiştir.

2 Materyal ve Metot

2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

o-nitroanilin, *m*-nitroanilin, *p*-nitroanilin, hidrazinhidrat, fenilhidrazin, etilsiyanoasetat, etilasetoasetat, ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO₂, CH₃COONa, ACROS firmasından, hidroklorikasit, asetik asit, N,N-dimetilformamid, dietileter ve etanol MERCK firmasından temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve bu nedenle saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

2.1.2 Kullanılan Cihazlar

- FT-IR spektrumları Perkin Elmer Mattson 1000 FT-IR ile alındı.
- Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV-Visible spektrofotometre cihazı ile alındı. Çözücü olarak metanol, kloroform, asetik asit, N,N dimetilformamid ve dimetilsülfoksit MERCK firmasından temin edildi. Bu çözücüler yeterli saflıktadır ve bu nedenle saflaştırılmadan kullanıldı.
- Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.

2.2 Deneysel Kısım

2.2.1 (1a-1c) Bileşiklerinin Sentezi

0,02 mol *o*-, *m*-, *p*-nitroanilin üzerine 10 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 1,4 gram NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek diazonyum

tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,02 mol etilsiyanoasetat 10 ml H₂O ve 10 ml etanol karışımında çözülerek üzerine 0,02mol NaCH₃COO ilave edilerek çözünene kadar bekletildi. Hazırlanan bu çözelti üzerine diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan karışım su ilave edilerek çöktürüldü, süzülde, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi. (*o*-nitroanilin verim: % 82; *m*-nitroanilin verim: %75; *p*-nitroanilin verim: % 70)

2.2.2 (2a-2c) Bileşiklerinin Sentezi

0,004 mol (1a-1c) bileşiği 50 ml etanolde çözüldü ve 0,004 mol hidrazinhidrat eklenerek riflaks edildi. Oluşan ürün su ilave edilerek çöktürüldü, süzülde, kurutuldu ve DMF-su karışımından kristallendirildi. (*o*-nitroanilin verim: % 76; *m*-nitroanilin verim: %67; *p*-nitroanilin verim: %86)

2.2.3 3-metil-1H-5-pirazolon bileşiğinin sentezi

0,05 mol etilasetoasetat üzerine 0,1 mol hidrazinhidrat, 4 mL etanol içerisinde çözülerek damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi tamamlanana kadar sıcaklık 60°C de bekletildi. Ekleme tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti buz banyosunda bekletildi. Oluşan katı süzülde. Soğuk etanolle yıkandı. (Verim : % 79; Beyaz kristal; Erime noktası: 220 °C)

2.2.4 4-metil-1-fenil-2-pirazolon bileşiğinin sentezi

0,01 mol etilasetoasetat ve damıtılmış 0,01 mol fenilhidrazin karışımı, 120°C de yağ banyosunda 1 saat ısıtıldı. Oluşan kırmızı yağ soğutuldu ve katılaşına kadar eter ile karıştırıldı. Oluşan ürün süzülde. %50 lik sulu alkolden renksiz iğneler halinde kristallendirildi. (Verim : % 69; Beyaz kristal; Erime noktası: 125°C – 127°C)

2.2.5 (3a-3c) Bileşiklerinin Sentezi

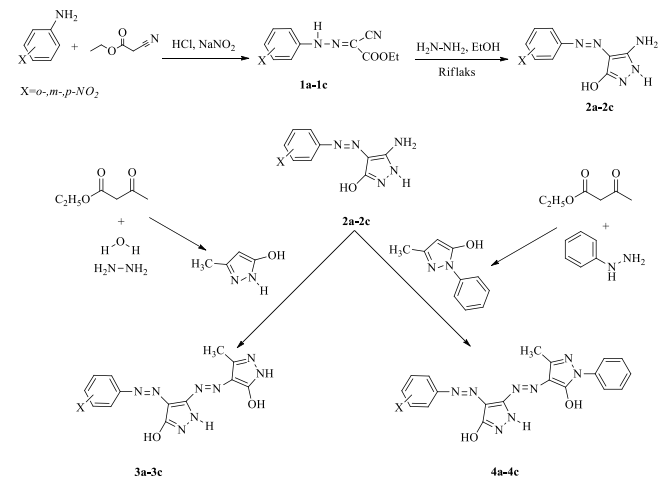
0,005 mol (2a-2c) bileşiği üzerine 5 mL H₂O ve 1,25 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken üzerine 0,36 gram NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,005 mol 3-metil-1H-5-pirazolon üzerine 1,2 gram Na₂CO₃ ve 0,4 gram NaOH' in sudaki

çözeltisi ilave edilerek kenetleme bileşeni hazırlandı. Diazolama işleminden sonra kenetlenme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek tuz-buz banyosunda karıştırılmaya devam edildi. Karışımın pH' sı oda sıcaklığında asetik asit ile 6' ya ayarlandı, karıştırıldı ve vakumda soğuk su ile süzülde.

2.2.6 (4a-4c) Bileşiklerinin Sentezi

0,005 mol (2a-2c) bileşiği üzerine 5 mL H₂O ve 1,25 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda karıştırılırken üzerine 0,36 gram NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,005 mol 4-metil-1-fenil-2-pirazolon bileşiği üzerine 1,2 gram Na₂CO₃ ve 0,4 gram NaOH' in sudaki çözeltisi ilave edilerek kenetleme bileşeni hazırlandı. Diazolama işleminden sonra kenetlenme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek tuz-buz banyosunda karıştırılmaya devam edildi. Karışımın pH' sı oda sıcaklığında asetik asit ile 6' ya ayarlandı, karıştırıldı ve vakumda soğuk su ile süzülde.

Elde edilen bileşiklerin sentez şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Elde edilen bileşiklerin sentez şeması

3 Bulgular ve Tartışma

Sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerinin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü etkisi incelenmiştir.

(3a-3c) serisi bileşiklerin KBr içinde alınan FT-IR

spektrumları incelendiğinde; 3000-3200 cm^{-1} 'deki bantların aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimlerinden, 2080-2130 cm^{-1} 'deki bantların alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ve 1490-1520 cm^{-1} 'deki bantların $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşiminden kaynaklandığı görülmektedir.

(3a-3c) serisi bileşiklerin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; $\delta=2.12$ - 2.16 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil gruplarına ait pikler, $\delta=7.16$ - 8.45 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11.45$ - 11.88 ppm'de $-\text{OH}$ protonuna ait pikler, $\delta=14.31$ - 14.45 ppm'de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait pikler görülmektedir.

(3a) Turuncu kristal; Verim: % 77; 284-285°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3200 (Ar-H), 2080 (Al-H), 1490 (N=N); ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.16 (s, 3H, CH_3 pirazol), 7.38-8.28 (Aro. -H), 11.88 (br, 1H, pirazol OH), 14.41 (br, 1H, pirazol NH)

(3b) Turuncu kristal; Verim: % 83; 259-260°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3200 (Ar-H), 2120 (Al-H), 1520 (N=N); ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.15 (s, 3H, CH_3 pirazol), 7.16-8.12 (Aro. -H), 11.74 (br, 1H, pirazol OH), 14.31 (br, 1H, pirazol NH)

(3c) Kırmızı kristal; Verim: % 73; 286-287°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3000 (Ar-H), 2130 (Al-H), 1520 (N=N); ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.12 (s, 3H, CH_3 pirazol), 7.24-8.45 (Aro. -H), 11.45 (br, 1H, pirazol OH), 14.45 (br, 1H, pirazol NH)

(4a-4c) serisi bileşiklerin KBr içinde alınan FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3240-3320 cm^{-1} 'deki bantların aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimlerinden, 2400 cm^{-1} 'deki bantların alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ve 1510-1570 cm^{-1} 'deki bantların $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşiminden kaynaklandığı görülmektedir.

(4a-4c) serisi bileşiklerin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; $\delta=1.90$ - 2.09 ppm'de pirazol halkasına bağlı metil gruplarına ait pikler, $\delta=7.06$ - 8.45 ppm'de aromatik halkadaki protonlara ait pikler, $\delta=11.33$ - 11.48 ppm'de $-\text{OH}$ protonuna ait pikler ve $\delta=14.23$ - 14.42 ppm'de pirazol halkasındaki azota bağlı protona ait pikler olduğu görülmektedir.

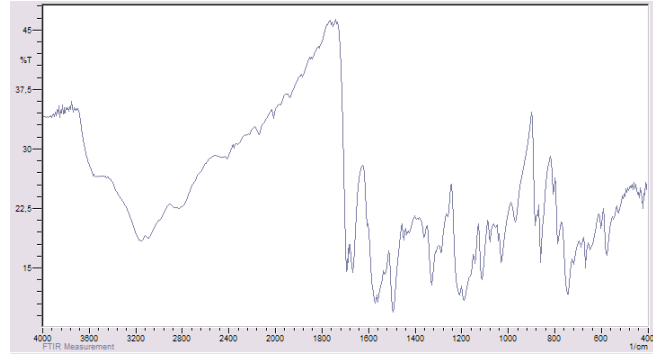
(4a) Koyu turuncu kristal; Verim: % 74; 254-255°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3320 (Ar-H), 2400 (Al-H), 1570 (N=N); ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 1.90 (s, 3H, CH_3 pirazol), 7.26-8.30 (Aro. -H), 11.33 (br, 1H, pirazol OH), 14.23 (br, 1H, pirazol NH)

(4b) Koyu turuncu kristal; Verim: % 84; 227-228 °C (erime noktası); IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3240 (Ar-H), 2400

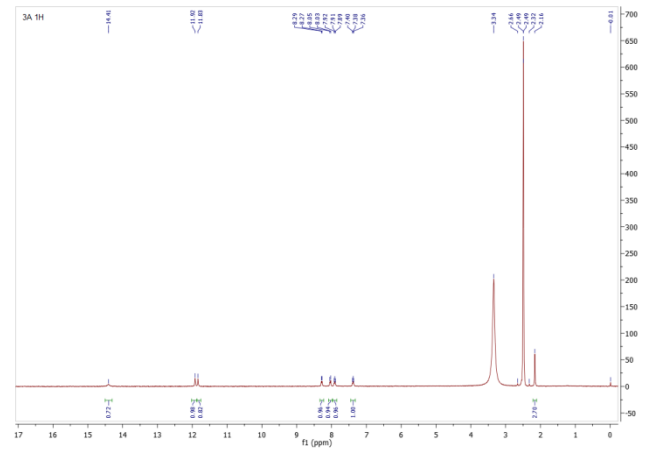
(Al-H), 1550 (N=N); ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.09 (s, 3H, CH_3 pirazol), 7.38-8.45 (Aro. -H), 11.43 (br, 1H, pirazol OH), 14.42 (br, 1H, pirazol NH)

(4c) Koyu turuncu kristal; Verim: % 70; 229-230 °C(erime noktası); IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3240 (Ar-H), 2400 (Al-H), 1510 (N=N); ^1H NMR (DMSO- d_6): δ = 2.09 (s, 3H, CH_3 pirazol), 7.06-8.28 (Aro. -H), 11.48 (br, 1H, pirazol OH), 14.40 (br, 1H, pirazol NH)

(3a) bileşiğine ait FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları sırasıyla **Şekil 2** ve **Şekil 3**'de gösterilmiştir.



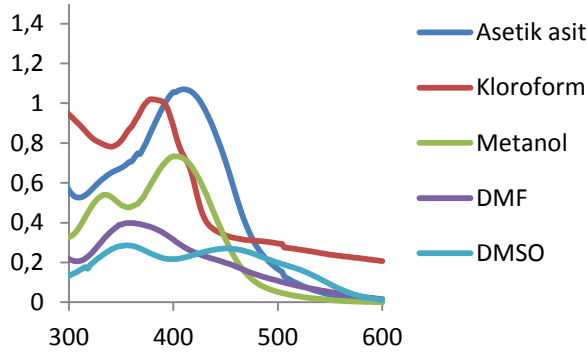
Şekil 2. (3a) bileşiğinin KBr içindeki FT-IR spektrumu



Şekil 3. (3a) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (ppm)

(3a-3c) serisi bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, bileşik **(3a)**, **(3b)** ve **(3c)**'nin asetik asit, kloroform ve DMF içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, DMSO ve metanol içindeki spektrumlarında ise iki maksimum görülmektedir. Bileşiklere ait λ_{mak} değerleri incelendiğinde **(3a)** ve **(3b)** bileşiklerinde DMSO ve asetik asitte, **(3c)** bileşiğinde ise DMSO' da batokromik kaymanın daha fazla olduğu gözlenmiştir. DMF içinde ise bütün bileşiklerin λ_{mak} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır. Bileşik **(3a)**'nın kloroform, metanol, asetik asit, DMSO ve DMF içinde

alınan absorpsiyon spektrumları **Şekil 4**'de görülmektedir.



Şekil 4. Bileşik (3a)'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

(4a-4c) serisi bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, bileşik (4a) ve (4c)'nin DMSO, kloroform ve DMF içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, asetik asit ve metanol içindeki spektrumlarında ise iki maksimum görülmektedir. Bileşik (4b)'nin DMSO, kloroform, asetik asit ve DMF içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, metanol içindeki spektrumunda ise iki maksimum görülmektedir. Bileşiklere ait λ_{max} değerleri incelendiğinde (4a) ve (4b) bileşiklerinde kloroform içinde batokromik kaymanın daha fazla olduğu gözlenmiştir. (4b) ve (4c) bileşiklerinin DMSO içinde λ_{max} değerleri hipsokromik kaymaya uğramaktadır.

Boyaların kullanılan çözücülerdeki çözünürlüklerinin farklı olmasından dolayı UV-vis spektrumları farklı konsantrasyonlarda alınmıştır. Kullanılan çözücülerin sentezlenen boyaların absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelendiğinde, boyaların tautomerik formunun bir arada ve dengede bulunduğu düşünülmektedir.

(3a-3c) ve (4a-4c) bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm) **Tablo 1**'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bileşiklerin (3a-3c) (4a-4c) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

	DMSO	DMF	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
3a	356-452	360	336-406	412	382
3b	354-454	358	336-404	410	384
3c	356-452	360	336-404	390	400
4a	412	410	334-412	336-404	428
4b	352	380	332-400	402	404
4c	348	406	332-400	338-402	424

4 Sonuç

Yeni boyarmaddelerin sentezi, yapılarının karakterize edilmesi ve kullanım özelliklerinin araştırılması hem bilimsel hem de ticari açıdan son derece önemlidir. Çalışmamızda amacımız, çeşitli modifikasyonlarla bileşik çeşitliliğini artırarak yeni heterosiklik azo boyarmaddeler sentezlemek, daha batokromik renkler elde etmek ve bileşiklerin absorpsiyon özelliklerini incelemektir. Bu nedenle, heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 4-metil-1-fenil-2-pirazolon ve 3-metil-1H-5-pirazolon seçildi ve 6 tane yeni literatürde olmayan heterosiklik disazo bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkileri incelendi. Literatür taramasında elde ettiğimiz bilgiler ışığında, azo boyarmaddelerin antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi konusunda çalışmalar mevcuttur [27,28]. Antimikrobiyal boyaların genellikle mikroorganizma gelişimini toksik etki olmadan inhibe ettiği gerçeğinden dolayı bu boyaların çalışılması ve uygulaması önem kazanmıştır. Bu sonuçlar bizi, yüksek biyolojik ve tıbbi aktivite göstermesi beklenen yeni azo boyarmaddelerin sentezlenmesine teşvik etmiştir.

5 Referanslar

- [1] Rizk, H.F.; Ibrahim, S.A.; El-Borai, M.A. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes Pigm.* 2015; 112, 86-92.
- [2] Kinali-Demirci, S.; Demirci, S.; Kurt, M. Synthesis, structure characterization and antimicrobial evaluation of 4-(substituted phenylazo)-3,5-diacetamido-1H-pyrazoles. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013; 106, 12-18.

- [3] Karçı, F.; Bakan, E. New disazo pyrazole disperse dyes: Synthesis, spectroscopic studies and tautomeric structures. *J. Mol. Liq.* 2015; 206, 309–315.
- [4] Sayed, A.Z.; Aboul-Fetouh, M.S.; Nassar, H.S. Synthesis, biological activity and dyeing performance of some novel azo disperse dyes incorporating pyrazolo [1,5-a]pyrimidines for dyeing of polyester fabrics. *J. Mol. Struct.* 2012; 1010, 146–151.
- [5] Elnagdi, M.H.; Kandeel, E.M.; Zayed, E.Z.; Kandil, Z.E. Pyrimidine derivatives and related compounds. VI. A novel synthesis of 3,5-diacetamidopyrazole and of 2-aminopyrazolo[1,5a]pyrimidines. *J. Heterocycl. Chem.* 1977; 14, 155-157.
- [6] Elnagdi, M.H.; Fahmy, S.M.; Hafez, E.A.A.; Elmoghyar, M.R.H.; Amer, S.A.R. Pyrimidine derivatives and related compounds. A novel synthesis of pyrimidines, pyrazolo[4,3-d]pyrimidines and isoxazolo[4,3-d]pyrimidine. *J. Heterocycl. Chem.* 1979; 16 (6), 1109-1111.
- [7] Zvilichovsky, G.; Mordechai, D. The reaction of phenylmalononitrile with hydrazine. Synthesis and properties of 3,5-diamino-4-phenylpyrazole, 2-amino-3-phenylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine and related compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1983; 1, 11-16.
- [8] Kandeel, Z.E.; Abdelrazek, F.M.; Eldin, N.E.M.S.; Elnagdi, M.H. Activated nitriles in heterocyclic synthesis: reaction of cyanogen bromide with some functionally substituted enamines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1985; 7, 1499- 1501.
- [9] Karçı, F. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components, *Color. Techn.* 2005; 121, 275-80.
- [10] Singh, S.P.; Devinder K. Reinvestigation of the reported synthesis of naphtho[2',1'-4,5]thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazepines. *Heterocycles.* 1990; 31 (5), 855-860.
- [11] Braulio, I. O.; Henry, I. I.; Jairo, Q. P. Reaction of 4,5-diamino-3-methyl-1phenylpyrazole with 3-dimethylaminopropiophenones. Synthesis of new 4-Aryl-6-methyl-8-phenyl-2,3dihydropyrazolo[3,4-b]diazepines and 4-Aryl-8-methyl-6-phenyl-2,3-dihydropyrazolo[4,3b]diazepines *J. Heterocycl. Chem.* 1999; 36(3), 635-638.
- [12] Ertan, N. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes Pigm.* 2000; 44, 41-48.
- [13] Khalil, A.K.; Hassan, M.A.; Mohamed, M.M.; El-sayed, A.M. Metal saltcatalyzed diazo coupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous medium. *Dyes Pigm.* 2005; 66(3), 241-243.
- [14] Emandia, A.; Serban, I.; Bandula, R. Synthesis of some new solvatochromic 1(4) substituted Pyrazol-5-one Azo derivatives. *Dyes Pigm.* 1999; 41, 63-77.
- [15] Tsai, P. C.; Wang, I. J. Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives. *Dyes Pigm.* 2005; 64(3), 259-264.
- [16] Ho, Y. W. Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a]pyrimidine-thieno[2,3-b] pyridine derivatives and their application as disperse dyes. *Dyes Pigm.* 2005; 64(3), 223-230.
- [17] Kandil, S.S.; Abdel-Hay, F.I.; Issa, R.M. Thermal studies of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 4-(sulfonylazido phenylazo) pyrazolones. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001; 63, 173-180.
- [18] Abdel-latif, S.A. Synthesis and characterization of some 3-phenyl-4-arylaazo-5-pyrazolones with La(III), Ce(III), Th(IV), and UO₂(VI) complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2001; 31(8), 1355-1374.
- [19] Hiremath, S. P.; Rudresh, K.; Saundane, A. R. Synthesis and biological activities of new 5 hydrazino-10-substituted-7H-indolo[2, 3-c]isoquinolines and 1-(10-substituted-7H-indolo[2,3 c]isoquinolin-5-yl)-3,5-disubstituted pyrazoles, -3-methylpyrazol-5-ones and -3,5-disubstituted pyrazolines. *Indian J. Chem., Sect B.* 2002; 41(2), 394-400.
- [20] Souza, F.; Souza, V. T.; Ratzlaff, V.; Borges, L. P.; Olivera, M.R.; Bonaccorso, H.G.; Zanatta, N.; Martins, M. A.P.; Mello, C. F. Hypothermic and antipyretic effects of 3-methyl- and 3-phenyl-5 hydroxy-5-trichloromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxyamides in mice. *Eur. J. Pharmacol.* 2002; 451(2), 141-147.
- [21] Bianchini R.; Bonanni M.; Corsi M.; Infantino A. S. Viable and straightforward approach to the preparation of water soluble pyrazol-5-one derivatives through glycoconjugation. *Tetrahedron*, 2012; 68, 8636-8644.
- [22] Okonek, S. Intoxication with pyrazolones. *Br. J. Pharmacol.* 1980; 10(2), 385-390.
- [23] Dhal, P. N.; Achary, T. E.; Nayak, A. Studies on 1,3-diaryl pyrazolones and their derivatives. *J. Indian Chem. Soc.* 1975; 52(12), 1196-1199.
- [24] Kimata, A.; Nakagawa, H.; Ohyama, R.; Fukuuchi, T.; Ohta, S.; Dohura, K.; Suzuki, T.; Miyata, N. New series of antiprion compounds: pyrazolone derivatives have the potent activity of inhibiting protease-resistant prion protein accumulation. *J. Med. Chem.* 2007; 50(21), 5053-5056.
- [25] Zollinger, H. *Color chemistry synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments.* 3rd rev. ed. Wiley-Vch. 2003.
- [26] Metwally, M. A.; Khalifa, M. E.; Amer, F. A. New azo disperse dyes with 4 hydroxymethyl-2 pyrazolin-5-one ring for dyeing polyester fabrics, Part 5. *Dyes Pigm.* 2008; 76(2), 379-385.
- [27] Karabacak, Ç.; Tilki, T.; Tuncer Özden, B.; Cengiz, M. Antimicrobial pyrazole dyes: synthesis, characterization, and absorption characteristics. *Res. Chem. Intermed.* 2015; 41, 1985–1999.
- [28] Yazdanbakhsh, M.R.; Yousefi, H.; Mamaghani, M.; Moradi, E.O.; Rassa, M.; Pouramir, H.; Bagheri, M. Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some new azo dyes derived from 4,6-dihydroxypyrimidine. *J. Mol. Liq.* 2012; 169, 21–26.