

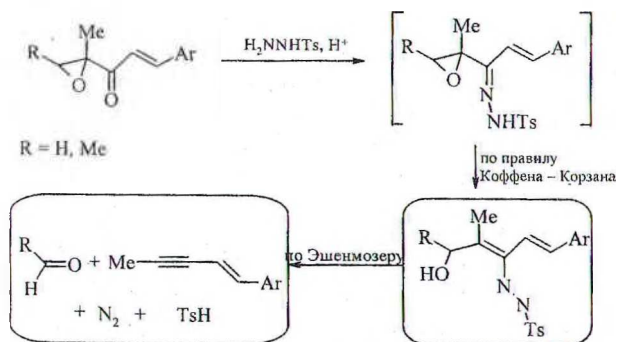
Т. А. Ковальчук, ассистент; Н. М. Кузьменок, доцент

### РЕАКЦИЯ 3-АРИЛ-1-(2-МЕТИЛОКСИРАН-2-ИЛ)- И 3-АРИЛ-1-(2,3-ДИМЕТИЛОКСИРАН-2-ИЛ)ПРОП-2-ЕН-1-ОНОВ С ТОЗИЛГИДРАЗИНОМ В СПИРТАХ

The results of 2-cynamoyl-2-methyl(2,3-dimethyl)oxiranes with tosylhydrazine in alcohol medium reaction researches are given in this article. There are established that this interaction in contrast to the reaction with phenylhydrazine is complicated with competitive process of  $\beta$ -tosyl ethyl epoxyketones formation and their further transformations. It is shown, that the basic products of the reaction are 3-(2-arylvinyl)-4-methyl-5-R-1-tosyl-1H-pyrazoles and 3-aryl-1-(2-methyl-3-R-oxiran-2-yl)-3-tosylpropan-1-ones as well as products of their subsequent transformations are allocated. The ratio of formed substances depends on excess of the reagent, time of reaction carrying out and the substrate structure. The mechanism of mentioned compounds formation is offered. The spectral characteristics of all received new compounds proving their structure are described, and their physical and chemical characteristics are given.

**Введение.** В литературе последних десятилетий появились сообщения о выявлении группы арилзамещенных пиразолов и пиразолинов, которые обладают высокой биологической активностью [1, 2], в частности в отношении СВ-рецепторов [3]. Параллельно с этим в ряде случаев была отмечена существенная роль сульфонильной группы [4], замена которой на другие группы (карбонильную, метиленовую) приводила к снижению или потере способности лиганда специфически связываться с биорецептором. Это послужило основанием продолжить начатые ранее исследования [5, 6] по изучению реакции ненасыщенных эпоксикетонов с производными гидразина. С целью синтеза новых соединений ряда пиразола в качестве реагента был выбран *n*-толуолсульфонилгидразин.

**Основная часть.** Виртуальное приложение результатов литературного анализа к исследуемой реакционной системе « $\beta$ -арилакрилоксираны 1–7, содержащие кроссопрояженные кратную связь и оксирановый цикл, – тозилгидразин» не вселяло оптимизма по поводу образования производных ряда пиразола, если реакция пойдет с участием оксиранилкетонного, а не енонового фрагментов.



Так, классическим продуктом, по правилу Коффена – Корзана, образующимся в результате франгомерного процесса [7], следует ожидать тозилазалиловый спирт, дальнейшее разложение ко-

торого, по Эшенмозеру [8], может привести к альдегиду и метил- $\beta$ -арилвинилацетилену. Однако некоторые описанные в литературе отклонения от правила Коффена – Корзана при введении в реакцию тозилгидразина [9] и результаты реакции моноэпоксидов дивинилкетонов с фенилгидразином [6] послужили основанием для практической реализации данной реакции в уже апробированных на фенилгидразине условиях. Установлено, что взаимодействие 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)-проп-2-ен-1-онов 1–7 с тозилгидразином при кипячении в изопропиловом спирте в течение 3–9 ч в присутствии уксусной кислоты приводит к образованию в качестве основных продуктов 3[(E)-2-арилвинил]-4-метил-5-R-1-тозил-1H-пиразолов 8–14 и 1-(2-метил-3-R-оксиран-2-ил)-3-арил-3-тозилпропан-1-онов 15–21 с суммарным выходом 48–68% (при проведении реакции в метиловом спирте выход данных соединений ниже) (см. таблицу). Следует отметить, что  $\beta$ -тозилкетоны 15–21 образуются в виде смесей двух диастереомеров, отличающихся конфигурацией центров хиральности  $\alpha$ - и  $\beta'$ -углеродных атомов, в равном отношении. Исходные еноны фиксируются в реакционной смеси при контроле с помощью ТСХ независимо от продолжительности реакции, при этом увеличение времени или температуры нагревания не приводит к их исчезновению, а вызывает заметное образование продуктов осмоления. При использовании 1,4–1,5-кратного избытка тозилгидразина в реакции с моноэпоксидными 1–4 кроме главных продуктов наблюдается образование с выходами до 21% 3-(2-арил-2-тозилэтил)-4-метил-1-тозил-1H-пиразолов 22–25. Кроме того, из реакционной смеси путем кристаллизации и хроматографирования также выделены 1-арил-5-гидрокси-4-метил-1-тозилпентан(гексан)-3-оны 26–29, а в реакции с 5–7, кроме того, и продукты дегидратации 27–29 – 1-арил-4-метил-1-тозилгекс-4-ен-3-оны 30–32. Строение синтезированных веществ доказано на основании данных элементного анализа, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и встречным синтезом соединения 15 реакцией моноэпоксида 1 с *n*-толуолсульфиновой кислотой.

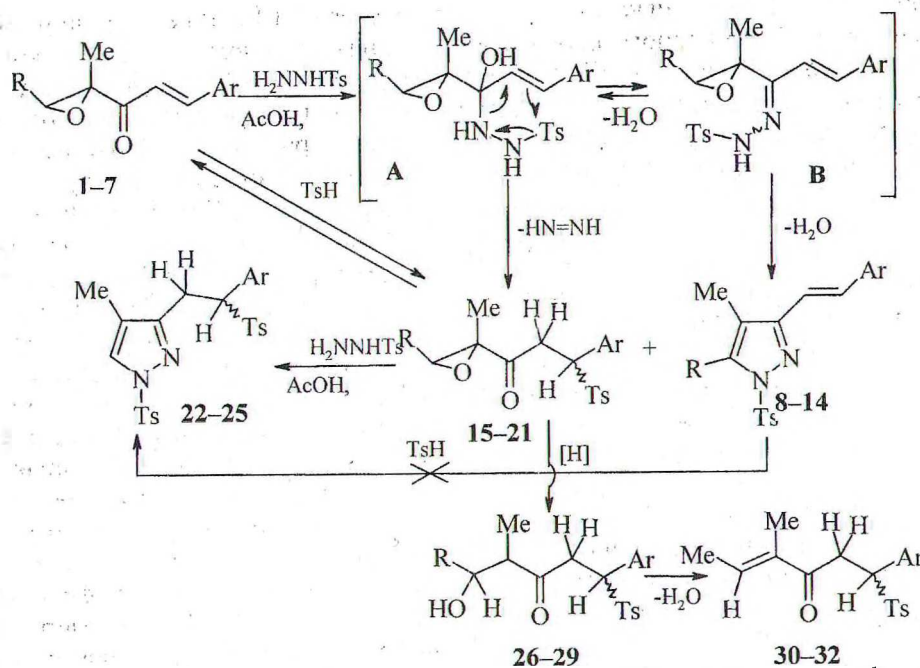


Таблица  
Характеристики синтезированных соединений

Соединение	R	Ar	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
8	H	Ph	151-152	53
9	H	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	126-127	39
10	H	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	140-141	41
11	H	2-PhCH <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	136-138	37
12	Me	Ph	155-157	44
13	Me	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	151-153	14
14	Me	2-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	175-176	5
15	H	Ph	139-143	15
16	H	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	158-160	18
17	H	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	157-162	24
18	H	2-PhCH <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Масло	30
19	Me	Ph	172-175	4
20	Me	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	249 (р.)	44
21	Me	2-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	157-160	11
22	H	Ph	180-183	10
23	H	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	155-157	7
24	H	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Масло	21
25	H	2-PhCH <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	185-189	4
26	H	Ph	118-121	20
27	Me	Ph	145-147	21
28	Me	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Масло	16
29	Me	2-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Масло	6
30	Me	Ph	Масло	2
31	Me	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Масло	8
32	Me	2-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	162-165	35

В ИК-спектрах соединений 8-14 в отличие от исходных енонов отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы при  $1680 \text{ см}^{-1}$ .

Характерной особенностью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров стирилпиразолов 8-11 является наличие дублетного сигнала протонов метильной группы пиразольного цикла при 2,05-2,17 м. д. с КССВ  $J = 1,0 \text{ Гц}$  и связанного с ним уширенного синглета в области 7,80-7,85 м. д., соответствующего сигналам протонов C(5)-H азольного кольца [10], а пиразолов 12-14 - двух синглетных сигналов (или дублетных сигналов с КССВ  $J = 0,5 \text{ Гц}$ ) протонов метильных групп в положениях 4 и 5 пиразольного цикла при 2,03-2,06 и 2,43 м. д. соответственно. Сигналы vicинальных протонов при кратной связи наблюдаются в слабом поле в виде АВ-спиновой системы с КССВ  $J_{\text{ав}} = 16,6 \text{ Гц}$ . Присутствие тозилного фрагмента в соединениях 8-14 подтверждается наличием в ИК-спектрах этих соединений полос поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний связей S=O сульфониальной группы при 1195-1140 и 1375-1300  $\text{см}^{-1}$  соответственно [11] и данными спектров  $^1\text{H}$  ЯМР, в которых синглетные сигналы в области 2,4 м. д. и АВ-спиновая система протонов с КССВ  $J_{\text{ав}} = 8,3 \text{ Гц}$  в слабом поле соответствуют поглощению протонов группы  $\text{CH}_3$  и *n*-замещенного ароматического ядра.

В ИК-спектрах продуктов 15-21 полосы валентных колебаний C=O связи карбонильной группы проявляются в виде полос поглощения в области 1704-1715  $\text{см}^{-1}$  [10]. Строение  $\beta$ -тозилкетонов 15-21 подтверждается также присутствием в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах этих соединений АВХ-спиновой системы связанных протонов в виде трех групп дублета дублетов с КССВ  $J_{\text{АВ}} = 18,1-18,4 \text{ Гц}$ ,  $J_{\text{АХ}} = 7,6-10,3 \text{ Гц}$ ,  $J_{\text{ВХ}} = 3,9-6,1 \text{ Гц}$  в области 3,0-4,9 м. д., а также сохранением А'В'-спиновой системы сигналов геминальных протонов оксиранового цикла соединений 15-18 в области 2,7-3,3 м. д. с  $J_{\text{А'В'}} = 4,9 \text{ Гц}$

или А'X'-спиновой системы сигналов протонов метильной группы и метинного протона в оксирановом цикле соединений 19–21.

В ИК-спектрах соединений 22–25 полосы поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний связей S=O проявляются при 1192–1178 и 1386–1373 см<sup>-1</sup>, что соответствует тозилному заместителю пиразольного кольца, и при 1145–1141 и 1311–1301 см<sup>-1</sup>, соответствующих тозилному фрагменту алифатической части. В <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах этих соединений сохраняется описанная выше АВХ-спиновая система протонов β-арил-β-тозилэтильного фрагмента и присутствует А'X'-спиновая система протонов метилзамещенного пиразольного кольца.

ИК-спектры продуктов восстановления 26–29 характеризуются наличием полос поглощения как несопряженной карбонильной группы в области 1713–1710 см<sup>-1</sup>, так и гидроксильной группы при 3428–3418 см<sup>-1</sup> [10], что свидетельствует об участии в реакции кратной связи и раскрытии эпоксидного кольца. Последнее также подтверждается проявлением сигналов (сигнала) протонов метильных групп при 0,92–1,39 м. д. в <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах диастереомерных кетолов 26–29 в виде дублетов с КССВ  $J = 7,1–7,2$  Гц и связанных с ними сигналов метильных протонов в виде дублета квартета ( $J = 7,2$  и  $5,4–5,9$  Гц) или двойного дублета квартета ( $J = 7,1, 7,0$  и  $4,6–4,9$  Гц).

В <sup>1</sup>H ЯМР-спектре соединений 30–32 сохраняется описанная выше АВХ-спиновая система протонов, присутствующая в спектрах всех аддуктов тозилгидразина по кратной связи енонов 1–7, тогда как характер расщепления и сдвиг в слабое поле сигналов протонов метильных групп и β-винильного протона согласуются со структурой соединений 30–32.

Пиразолы 8–14 и β-тозилкетоны 15–21 образуются, вероятно, через промежуточные аддукты А, которые являются результатом нуклеофильного присоединения реагента по карбонильной группе исходных енонов. Последующая трансформация аддуктов А в гидразоны В и внутримолекулярная циклизация последних с участием оксиранового кольца ведут к пиразолам 8–14. Одновременно промежуточные гидразиноспирты А в условиях реакции могут разлагаться с выделением димиды, сдвигом тозилльной группы к β-углеродному атому и образованием β-тозилкетонов 15–21. Подобное превращение характерно для ненасыщенных гидразонов и может реализоваться через шестичленное циклическое переходное состояние путем согласованного переноса электронов [12]. Промежуточные гидразиноспирты А и гидразоны В не были выделены в индивидуальном виде, однако регистрация сигналов протонов метильных групп при 1,76 и 1,91 м. д. в

спектрах <sup>1</sup>H ЯМР реакционной смеси енона 1 с тозилгидразином после 2 ч кипячения, исчезающих после 5 ч кипячения, при одновременном увеличении сигналов протонов метильных групп пиразола 8 и β-тозилкетонов 15 может свидетельствовать в пользу образования этих интермедиатов. Образование соединений 15–21 возможно также путем нуклеофильного присоединения к енонам 1–7 *n*-толуолсульфиновой кислоты, появление которой в незначительных количествах зафиксировано нами в отдельном эксперименте при нагревании тозилгидразина в изопропиловом спирте в присутствии уксусной кислоты, хотя, согласно литературным данным, в спиртах этот процесс становится заметным только при температуре более 100°C [13].

В присутствии избытка тозилгидразина образующиеся β-тозилкетоны реагируют далее с участием эпоксикетонного фрагмента, что ведет к аддуктам 22–25. Данный факт подтверждается выделением пиразола 22 при нагревании соединения 15 с тозилгидразином, в то время как пиразол 8 не подвергается изменениям в аналогичных условиях. С учетом возможности образования *n*-толуолсульфиновой кислоты в процессе термического разложения тозилгидразина был проанализирован альтернативный путь образования пиразолов 22–25 присоединением *n*-толуолсульфиновой кислоты по кратной связи стирилпиразолов 8–14 при их совместном нагревании. Отрицательный результат этого эксперимента свидетельствует, что предшественниками β-арил-β-тозилэтилпиразолов 22–25 являются β-тозилэпоксикетоны 15–21.

Образование 5-гидрокси-4-метил-1-тозилгидразино-1-фенилпентан-3-она 26 и 5-гидрокси-4-метил-1-тозилгидразино-1-фенилгексан-3-онов 27–29 связано, по-видимому, с использованием избытка тозилгидразина, а также временем реакции, так как нагревание реакционной смеси до 8 ч приводит к увеличению выхода соединений 26–29 при одновременном сокращении выхода продуктов присоединения 15, 19–21.

Появление в реакционной смеси соединений 30–32 в случае енонов 5–7 указывает на легкость дегидратации вторичных спиртов 27–29, в отличие от первичных спиртов 26, образующихся в реакции енона 1 с тозилгидразином.

**Экспериментальная часть.** Исходные ненасыщенные эпоксикетоны 1–7 получены по методике [14] конденсацией соответствующих ацилоксиранов и ароматических альдегидов в метаноле в присутствии 15%-ного метанольного раствора едкого натра.

3-[(E)-2-арилвинил]-4-метил-1-тозил-1H-пиразолы (8, 9, 12), 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-тозилпропан-1-оны (15, 16, 19), 1-арил-5-гидрокси-4-метил-1-тозилпентан(гексан)-3-оны (26, 27), 1-арил-4-метил-1-тозилгекс-4-ен-3-он

(30). Растворяют 5 ммоль 3-арил-1-(2-метил-(2,3-диметил)оксиран-2-ил)-проп-2-ен-1-она **1, 2, 5** в 20 мл изопропилового спирта, добавляют 0,3 мл уксусной кислоты и 6,5 ммоль тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3–6 ч, контролируя ход реакции хроматографически, затем охлаждают и отфильтровывают пиразол **8, 9, 12**. Оставшуюся часть реакционной смеси подвергают хроматографическому разделению на силикагеле, используя в качестве элюента линейный градиент смеси петролейного и диэтилового эфиров и далее диэтилового эфира и этилового спирта. В результате выделяют последовательно соединения **8, 9, 12; 15, 16, 19; 30 и 26, 27**.

3-[(E)-2-(4-хлор(бром)фенил)винил]-4-метил-1-тозил-1H-пиразол (9, 10), 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-хлор(бром)фенил)-3-тозилпропан-1-он (16, 17), 3-[2-(4-хлор(бром)фенил)-2-тозилэтил]-4-метил-1-тозил-1H-пиразол (23, 24). Растворяют 4,5 ммоль 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-хлор(бром)фенил)-проп-2-ен-1-она **2, 3** в 35 мл изопропилового спирта, добавляют 0,44 мл уксусной кислоты и 0,92 г (4,5 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят в течение 3 ч, два раза добавляя по 0,60–0,65 г тозилгидразина через каждые 3 ч. Далее реакционную смесь обрабатывают, как описано в предыдущем опыте, выделяя хроматографически соединения **9, 10; 16, 17 и 23, 24**.

3-[(E)-2-(4-бромфенил)-винил]-4-метил-1-тозил-1H-пиразол (10), 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-бромфенил)-3-тозилпропан-1-он (17). Растворяют 2,7 г (0,01 моля) 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-бромфенил)-проп-2-ен-1-она **3** в 20 мл изопропилового спирта, добавляют 1 мл уксусной кислоты и 2 г (0,011 моля) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 6 ч, добавляя через каждые 2 ч по 0,1 г тозилгидразина, после чего реакционную смесь охлаждают и отфильтровывают 0,9 г пиразола **10**. Оставшуюся часть реакционной смеси профильтровывают через слой силикагеля, в результате чего выделяют дополнительно соединение **10** и аддукт по кратной связи **17**.

3-[(E)-2-(2-бензилоксифенил)винил]-4-этил-1-тозил-1H-пиразол (11), 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-(4-метоксифенил)-3-тозилпропан-1-он (18), 3-[2-(2-бензилоксифенил)-2-тозилэтил]-4-метил-1-тозил-1H-пиразол (25). Растворяют 1 г (3,4 ммоль) 3-(4-бензилоксифенил)-1-(2-метилоксиран-2-ил)проп-2-ен-1-она **4** в 20 мл изопропилового спирта, добавляют 0,3 мл уксусной кислоты и 0,85 г (4,6 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят в течение 3 ч, после чего частично упаривают растворитель и после охлаждения выделяют 0,21 г смеси пиразолов **11** и **25**, которую разделяют кристаллизацией. Хроматографически выделяют β-тозилкетон **18** и дополнительно пиразол **11**.

3-[(E)-2-арилвинил]-4,5-диметил-1-тозил-H-пиразолы (12, 13), 3-арил-1-(2,3-диметилоксиран-2-ил)-3-тозилпропан-1-оны (19, 20), 5-гидрокси-4-метил-1-фенил-1-тозилгексан-3-оны (27, 28), 1-арил-4-метил-1-тозилгекс-4-ен-3-оны (30, 31). Растворяют 4,9 ммоль 3-арил-1-(2,3-диметилоксиран-2-ил)проп-2-ен-1-она **5, 6** в 28 мл изопропилового спирта, добавляют 0,6 мл уксусной кислоты и 0,91 г (4,9 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят 1 ч, после чего охлаждают и в несколько приемов отфильтровывают пиразол **12, 13**. Оставшуюся часть реакционной смеси подвергают хроматографическому разделению и последовательно выделяют соединения **12, 13; 19, 20; 30, 31 и 27, 28**.

3-[(E)-2-(2-метоксифенилвинил)-4,5-диметил-1-тозил-1H-пиразол (14), 1-(2,3-диметилоксиран-2-ил)-3-тозил-3-(2-метоксифенил)пропан-1-он (21), 5-гидрокси-4-метил-1-(2-метоксифенил)-1-тозилгексан-3-он (29), 4-метил-1-тозил-1-(2-метоксифенил)гекс-4-ен-3-он (32). Растворяют 0,8 г (3,45 ммоль) 1-(2,3-диметилоксиран-2-ил)-3-(2-метоксифенил)проп-2-ен-1-она **7** в 10 мл метилового спирта, добавляют 0,26 мл уксусной кислоты и 0,89 г (4,78 ммоль) тозилгидразина. Реакционную смесь кипятят 13 ч, после чего охлаждают, упаривают растворитель и подвергают хроматографическому разделению. В результате последовательно выделяют соединения **14, 21, 32 и 29**.

Кипячение тозилгидразина в изопропиловом спирте. В 20 мл изопропилового спирта растворяют 1,0 г (5,4 ммоль) тозилгидразина, добавляют 0,3 мл уксусной кислоты и смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч, контролируя с помощью ТСХ. Через 1 ч хроматографически фиксируется образование *n*-толуолсульфиновой кислоты. Элюент – диэтиловый эфир : этиловый спирт = 1 : 4. Из ЯМР-спектра соотношение тозилгидразин : *n*-толуолсульфиновая кислота через 5 ч составляет 65 : 10.

3-(2-Фенил-2-тозилэтил)-4-метил-1-тозил-1H-пиразол (22). Растворяют 0,03 г (0,09 ммоль) 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-тозил-3-фенилпропан-1-она **15** в 3 мл изопропилового спирта, добавляют 0,005 мл уксусной кислоты и 0,017 г (0,09 ммоль) тозилгидразина. Смесь кипятят 12,5 ч. По ЯМР-спектру фиксируют образование пиразола **22** (30%).

1-(2-Метилоксиран-2-ил)-3-тозил-3-фенилпропан-1-он (15). К раствору 0,55 г (3 ммоль) 1-(2-метилоксиран-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-она **1** в 15 мл изопропилового спирта добавляют 0,25 мл уксусной кислоты и 0,5 г (3,2 ммоль) *n*-толуолсульфиновой кислоты. Реакционную смесь кипятят 5 ч, охлаждают и отфильтровывают 0,41 г β-тозилкетона **15**.

**Заключение.** Таким образом, реакция 2-метил(2,3-диметил)-2-циннамоилоксиранов с

тозилгидразином в спиртах в отличие от реакции с фенилгидразином осложняется конкурентным процессом образования  $\beta$ -тозилэтилоксикетонов вследствие разложения промежуточных гидразиноспиртов и их дальнейшими трансформациями.

### Литература

1. Triarylpyrazoles with basic side chains: development of pyrazole-based estrogen receptor antagonists / S. R. Stauffer [et al.] // *Bioorg. & Med. Chem.* – 2001. – V. 9, N 1. – P. 151–161.
2. Inhibition of amine oxidases activity by 1-acetyl-3,5-diphenyl-4,5-dihydro-(1*H*)-pyrazole derivatives / F. Manna [et al.] // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* – 2002. – V. 12, N 24. – P. 3629–3633.
3. Molecular probes for the cannabinoid receptors / A. D. Khanolkar [et al.] // *Chem. Phys. Lipids.* – 2000. – V. 108. – P. 37–52.
4. Synthesis, biological properties, and molecular modeling investigations of novel 3,4-diarlylpyrazolines as potent and selective CB1 cannabinoid receptor antagonists / J. H. M. Lange [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2004. – V. 47. – P. 627–643.
5. Синтез  $\beta$ -гидроксиалкилпиразолов реакцией  $\beta$ -арилакрилоилоксиранов с гидразином / А. М. Звонок [и др.] // *ХГС.* – 1990. – № 5. – С. 633–636.
6. Кузьменок, Н. М. Взаимодействие  $\beta$ -арилакрилоилоксиранов с фенилгидразином / Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // *ХГС.* – 1996. – № 3. – С. 324–327.
7. Coffen, D. L. Frangomeric and Anchimeric Process in the Preparation and Reactions of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones / D. L. Coffen, D. G. Korzan // *J. Org. Chem.* – 1971. – V. 36, N 3. – P. 390–395.
8. Synthese von Acetylen-carbonyl-Verbindungen durch Fragmentierung von  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen mit *p*-Toluolsulfonylhiazin / J. Schreiber [et al.] // *Helv. Chim. Acta.* – 1967. – V. 50, F. 7. – S. 2101–2107.
9. Hamon, D. P. G. Synthesis of 4-hydroxy-5,5-dimethyl-1-*p*-tosyl-2-pyrazolines / D. P. G. Hamon, L. J. Holding // *J. Chem. Soc. Sec. D: Chem. Comm.* – 1970. – N 20. – P. 1330.
10. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аф-фольгер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
11. Nakanishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy* / K. Nakanishi, P. H. Solomon. – 2nd ed. – Emerson Adams Pr Inc., 1998.
12. Sato, T. Reaction of tosylhydrazide derivatives having olefinic groups / T. Sato, I. Homma // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1971. – V. 44, N 7. – P. 1885–1891.
13. Dewey, R. S. Reduction of isolated olefinic bonds by means of *p*-toluenesulfonylhiazine / R. S. Dewey, E. E. van Tamelen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83, N 17. – P. 3729.
14. Синтез моноэпоксидов арилатифатических дивинилкетонов на основе  $\alpha,\beta$ -эпоксикетонов / Л. С. Станишевский [и др.] // *ЖОрХ.* – 1971. – Т. 7, вып. 1. – С. 73–76.