

УДК 547.772

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

СИНТЕЗ 1-АЦЕТИЛ-3-(β -АРИЛВИНИЛ)ПИРАЗОЛОВ

The results of researches on synthesis of 1-acetylpyrazoles on the basis of unsaturated epoxyketones are given in this article. This substituted pyrazoles cannot be obtained by the direct reaction of acetylhydrazine with unsaturated epoxyketones. The schemes of 1-acetylpyrazole synthesis through stages of NH-pyrazole or their salts acylation are developed. The last compounds are received by reactions of alkaline and/or acid hydrolysis of early synthesized on the basis of unsaturated epoxyketones appropriate 1-tosylpyrazoles and -pyrazolines. The another approach to synthesis NH-pyrazole by 5-hydroxy-5phenyl-1-tosylpyrazoline recyclisation under hydrazine action is offered too.

Введение. В литературе последних десятилетий появились сообщения о выявлении группы арилзамещенных пиразолов и пиразолинов, которые проявили высокую биологическую активность [1, 2], в частности в отношении СВ-рецепторов [3].

Ранее был осуществлен синтез ряда новых производных пиразола реакциями стирилоксиранилкетонов с гидразином, фенилгидразином и тозилгидразином [4–7]. В продолжение этих исследований и с целью расширения ассортимента ряда пиразола была изучена реакция аналогичных субстратов с ацетилгидразином [8]. В литературе приводятся данные по синтезу N-ацетилзамещенных пиразолов реакцией β -дикетон с ацетилгидразином [9], однако данная реакция, как и в случае других замещенных гидразинов, осложняется образованием региоизомерных аддуктов при использовании несимметричных субстратов [10].

В отличие от реакции с гидразином, фенил- и тозилгидразины реакция стирилоксиранилкетон с ацетилгидразином не позволила получить соответствующие N-ацетилзамещенные азолы [8]. Оказалось, что взаимодействие ацетилгидразина с моноэпоксидами дивинилкетон происходит с участием карбонильной группы и приводит к образованию гидразона, который не подвергается последующей циклизации по кратной связи, или путем внутримолекулярного раскрытия оксиранового кольца под действием второго атома азота гидразонной системы. При использовании полярного протонного растворителя (уксусной кислоты) раскрытие оксиранового цикла осуществляется в результате нуклеофильной атаки ацетат-анионом, который образуется из растворителя в присутствии избытка реагента. Подобные закономерности наблюдались также при изучении реакции 20 гидразонов 16 α ,17 α -эпоксикетон стериоидного ряда с замещенными гидразинами [11].

Основная часть. В связи с изложенным выше нами была разработана схема синтеза N-ацетилпиразолов на основе N-тозилпиразолов и -пиразолинов, полученных ранее реакциями ненасыщенных эпоксикетон с тозилгидразином [6, 7]. Эта схема включает гидролиз 1-тозилпиразолов 1–6 и -пиразолинов 7–10 в условиях как щелочного, так и кислотного катализа с выделением соответствующих NH-пиразолов 11–16 или их солей 17–23. Обработка полученных пиразолов или их солей уксусным ангидридом позволила выделить целевые N-ацетилпиразолы 24–31 с препаративными выходами.

Другим подходом к синтезу NH-пиразолов может служить реакция 5-гидрокси-2-пиразолинов с гидразином, которая включает рециклизацию исходных субстратов под действием нуклеофильного реагента вследствие кольчато-цепной таутомерии.

Строение всех синтезированных соединений доказано на основании данных элементного анализа, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии (табл. 1, 2).

Пиразолы 11–16 характеризуются наличием в ИК-спектрах полосы средней интенсивности при 3165–3350 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям связи N–H [12]. В ^1H ЯМР-спектрах данных соединений сигналы протонов кратной связи по сравнению со спектрами соответствующих 1-тозилпиразолов смещаются в сильное поле и сближаются, в случае пиразола 14 проявляются в виде синглета. В ^1H ЯМР-спектрах пиразолов 13, 15, 16 присутствует сигнал в области 6,75–6,81 м. д., отвечающий протону в положении 4 азольного цикла [13]. Сигналы протонов тозильной группы отсутствуют.

Особенностью ИК-спектров синтезированных солей 17–23 является широкая полоса поглощения в области 2800–2500 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\equiv\text{N}^+-\text{H}$

[13, 14]. Малая растворимость данных соединений в хлороформе обуславливает трудности при записи их ^1H ЯМР-спектров. Сигналы всех протонов в ^1H ЯМР-спектрах солей **17–23** проявляются в уширенном виде. Сигнал метильных протонов тозилатной группы солей **17–23** смещается в сильное поле по сравнению со спектрами соответствующих 1-тозилпиразолов, а сигнал, соответствующий протону в положе-

нии 4 пиразольного цикла соединений **18, 19, 22, 23**, смещается в слабое поле.

Следует отметить, что введение в азольный цикл ацетильной группы приводит к сдвигу всех сигналов протонов в слабое поле по сравнению с тозил- и NH-пиразолами (см. рисунок). Полоса поглощения карбонильной группы пиразолов **24–31** в ИК-спектрах находится в области $1721\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ [13].

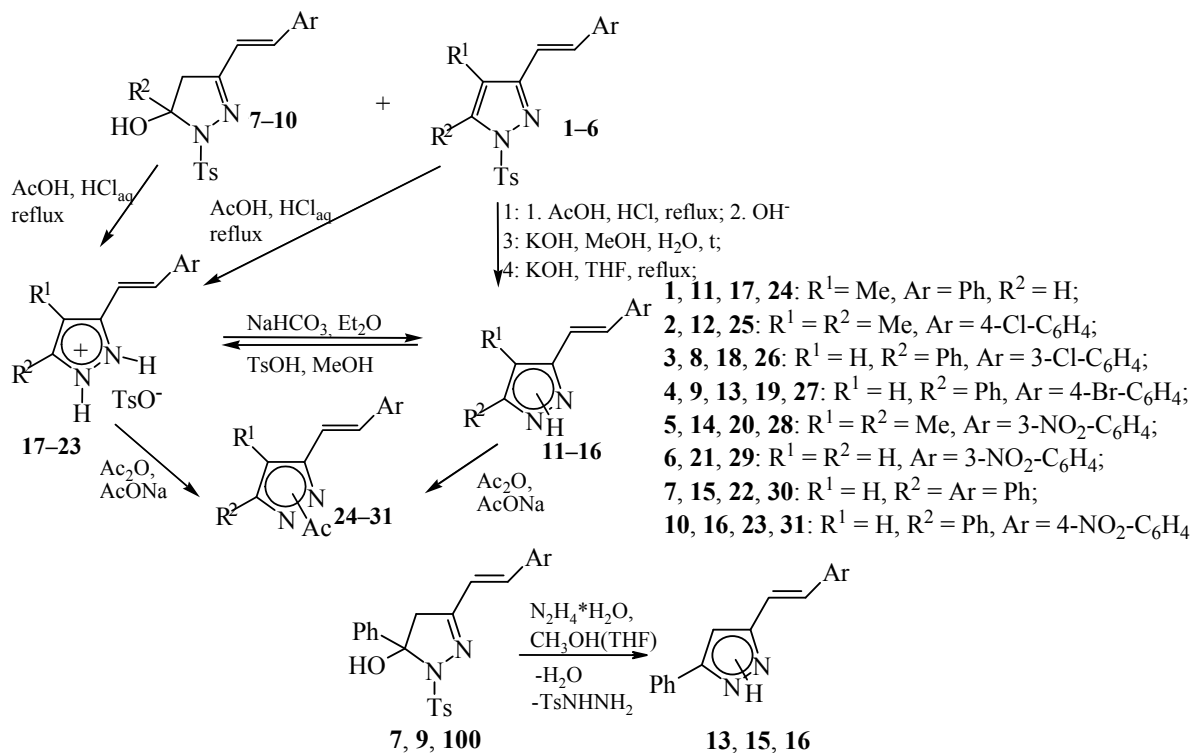


Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений 11–31

Соединение	R ₁	R ₂	Ar	Брутто-формула	T _{пл.} , °C	Выход, %
11	Me	H	Ph	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	109–111	74 ¹⁾ ; 46 ²⁾ ; 62 ³⁾ ; 79 ⁴⁾
12	Me	Me	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₂	105–107	51 ³⁾ ; 75 ⁴⁾
13	H	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	C ₁₇ H ₁₃ BrN ₂	223–225	61 ²⁾
14	Me	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂	183–186	46 ²⁾
15	H	Ph	Ph	C ₁₇ H ₁₄ N ₂	136–138	67 ¹⁾
16	H	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₂	187–188	48 ²⁾
17	Me	H	Ph	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	206	95
18	H	Ph	3-Cl-C ₆ H ₄	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ S	228–230	94
19	H	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	C ₂₄ H ₂₁ BrN ₂ O ₃ S	235 (p.)	98
20	Me	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O ₅ S	248 (p.)	97; 99 ⁵⁾
21	H	H	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	216 (p.)	94
22	H	Ph	Ph	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	185 (p.)	95
23	H	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₅ S	276–278	98
24	Me	H	Ph	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	89–91	95
25	Me	Me	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O	113–115	94
26	H	Ph	3-Cl-C ₆ H ₄	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₂ O	115–117	93
27	H	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	C ₁₉ H ₁₅ BrN ₂ O	152–153	88
28	Me	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃	180–182	92
29	H	H	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₃	173–175	95
30	H	Ph	Ph	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O	106–108	86
31	H	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₃	190–192	93

¹⁾ Получено по методике 1. – ²⁾ Получено по методике 2. – ³⁾ Получено по методике 3. – ⁴⁾ Получено по методике 4. – ⁵⁾ Получено в реакции **14** с TsOH.

Спектральные характеристики соединений 11–31

Со- еди- нение	ИК-спектр: ν_{\max} , см ⁻¹	¹ H ЯМР-спектр: δ , м. д. (интегральная интенсивность, мультиплетность сигнала, КССВ, Гц, отнесение сигнала)
11	3172 (NH), 1599 (аром.), 964 (CH=)	2,20 (3H, д, $J = 0,5$, 4-CH ₃ -гет.), 7,02 (1H, д, $J = 16,6$, CH=), 7,06 (1H, д, $J = 16,6$, CH=), 7,25 (1H, м, C ₆ H ₅), 7,33 (2H, м, C ₆ H ₅), 7,40 (1H, уш. с, C(5)-H), 7,48 (2H, м, C ₆ H ₅), 9,46 (1H, уш. с, NH)
12	3175 (NH), 961 (CH=)	2,09 (3H, с, 4-CH ₃ -гет.), 2,22 (3H, с, 5-CH ₃ -гет.), 6,99 (1H, д, $J = 16,6$, CH=), 7,26 (2H, м, C ₆ H ₄), 7,34 (2H, м, C ₆ H ₄)
13	3263 (NH), 1595 (аром.), 958 (HC=)	6,75 (1H, с, C(4)-H), 7,04 (2H, с, CH=CH), 7,32–7,48 (7H, м, аром.), 7,69 (2H, м, аром.)
14	3350 (NH), 1525 (NO ₂), 1351 (NO ₂), 968 (HC=)	2,14 (3H, с, 4-CH ₃ -гет.), 2,26 (3H, с, 5-CH ₃ -гет.), 7,13 (2H, с, CH=CH), 7,50 (1H, м, C ₆ H ₄), 7,76 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,10 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,33 (1H, м, C ₆ H ₄)
15	3264 (NH), 1596 (аром.), 957 (HC=)	6,75 (1H, с, C(4)-H), 7,04 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,11 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,17–7,73 (10H, м, аром.)
16	3232 (NH), 1593 (аром.), 1508 (NO ₂), 1344 (NO ₂), 960 (HC=)	6,81 (1H, с, C(4)-H), 7,17 (1H, д, $J = 16,6$, HC=), 7,24 (1H, д, $J = 16,6$, HC=), 7,35–7,47 (3H, м, C ₆ H ₅), 7,60 (2H, д, $J = 8,7$, C ₆ H ₄), 7,67 (2H, м, C ₆ H ₅), 8,21 (2H, д, $J = 8,7$, C ₆ H ₄)
17	2922 (шир., NH ⁺), 1596 (аром.), 1233 (S=O), 1150 (S=O), 1006 (CH=)	2,22 (3H, с., CH ₃), 2,36 (3H, с., CH ₃), 7,16–7,80 (12H, м, аром. + CH=CH + C(5)-H)
18	2673 (шир., NH ⁺), 1618 (N ⁺ -H), 1248 (S=O), 1156 (S=O), 980 (CH=)	2,35 (3H, с, CH ₃), 6,86 (1H, с, C(4)-H), 7,06 (1H, д, $J = 16,7$, CH=), 7,20 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄), 7,30–7,52 (8H, м, аром. + CH=), 7,76 (2H, м, аром.), 7,88 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄)
19	2790–2480 (NH ⁺), 1246 (S=O), 1155 (S=O)	2,35 (3H, с, CH ₃), 6,86 (1H, с, 4-H), 7,08 (1H, д, $J = 16,7$, CH=), 7,20 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄), 7,29–7,79 (10H, м, аром. + CH=), 7,88 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄)
20	2800–2500 (NH ⁺), 1531 (NO ₂), 1350 (NO ₂), 1229 (S=O), 1153 (S=O)	–
21	2750 (шир., NH ⁺), 1534 (NO ₂), 1348 (NO ₂), 1240 (S=O), 1161 (S=O)	2,35 (3H, с, CH ₃), 6,70 (1H, уш. с, C(4)-H), 7,17–7,91 (8H, м, аром. + CH=CH), 7,95 (1H, уш. с, C(5)-H), 8,19 (1H, м, аром.), 8,33 (1H, уш. с, аром.)
22	2680 (шир., NH ⁺), 1620 (N ⁺ -H), 1246 (S=O), 1153 (S=O), 978 (CH=)	2,36 (3H, с, CH ₃), 6,87 (1H, с, C(4)-H), 7,05 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,21 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄), 7,35–7,54 (9H, м, аром. + CH=), 7,76 (2H, м, аром.), 7,88 (2H, д, $J = 8,1$, C ₆ H ₄)
23	2700 (шир., NH ⁺), 1513 (NO ₂), 1342 (NO ₂), 1250 (S=O), 1167 (S=O)	2,36 (3H, с, CH ₃), 6,88 (1H, с, 4-H), 7,19–7,86 (13H, аром., CH=CH), 7,20 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄), 7,88 (2H, д, $J = 8,3$, C ₆ H ₄), 8,24 (2H, д, $J = 9,1$, C ₆ H ₄ -NO ₂)
24	1721 (C=O), 960 (C=C)	2,23 (3H, д, $J = 0,7$, CH ₃), 2,69 (3H, с, CH ₃ -CO), 7,04 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,27–7,40 (4H, м, аром. + CH=), 7,54 (2H, м, аром.), 7,99 (1H, уш. с, C(5)-H)
25	1724 (C=O), 965 (C=C)	2,11 (3H, д, $J = 0,5$, 4-CH ₃ -гет.), 2,49 (3H, д, $J = 0,5$, 5-CH ₃ -гет.), 2,70 (3H, с, CH ₃ -C=O), 7,08 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,32–7,50 (5H, м, аром. + CH=)
26	1733 (C=O), 968 (C=C)	2,81 (3H, с, CH ₃ -C=O), 6,98 (1H, с, 4-H), 7,07 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,27–7,92 (9H, аром.), 7,93 (1H, д, $J = 16,4$, CH=)
27	1733 (C=O), 965 (C=C)	2,80 (3H, с, CH ₃ -C=O), 6,99 (1H, с, 4-H), 7,07 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,38–7,52 (7H, м, аром.), 7,89 (2H, м, аром.), 7,93 (1H, д, $J = 16,4$, CH=)
28	1731 (C=O), 1525 (NO ₂), 1350 (NO ₂)	2,13 (3H, д, $J = 0,5$, 4-CH ₃ -гет.), 2,52 (3H, д, $J = 0,5$, 5-CH ₃ -гет.), 2,72 (3H, с, CH ₃ -C=O), 7,14 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,41 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,54 (1H, м, C ₆ H ₄), 7,82 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,13 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,39 (1H, м, C ₆ H ₄)
29	1726 (C=O), 1521 (NO ₂), 1348 (NO ₂), 960 (C=C)	2,72 (3H, с, CH ₃ -C=O), 6,69 (1H, д, $J = 2,7$, C(4)-H), 7,23 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,27 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,55 (1H, м, C ₆ H ₄), 7,82 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,15 (1H, м, C ₆ H ₄), 8,25 (1H, д, $J = 2,7$, C(4)-H), 8,38 (1H, м, C ₆ H ₄)
30	1732 (C=O), 968 (C=C)	2,81 (3H, с, CH ₃), 6,99 (1H, с, C(4)-H), 7,15 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,28–7,91 (10H, аром.), 7,94 (1H, д, $J = 16,4$, HC=)
31	1735 (C=O), 1529 (NO ₂), 1352 (NO ₂), 970 (C=C)	2,82 (3H, с, CH ₃), 7,03 (1H, с, C(4)-H), 7,12 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,38–7,90 (7H, аром.), 7,97 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 8,22 (2H, д, $J = 8,7$, C ₆ H ₄)

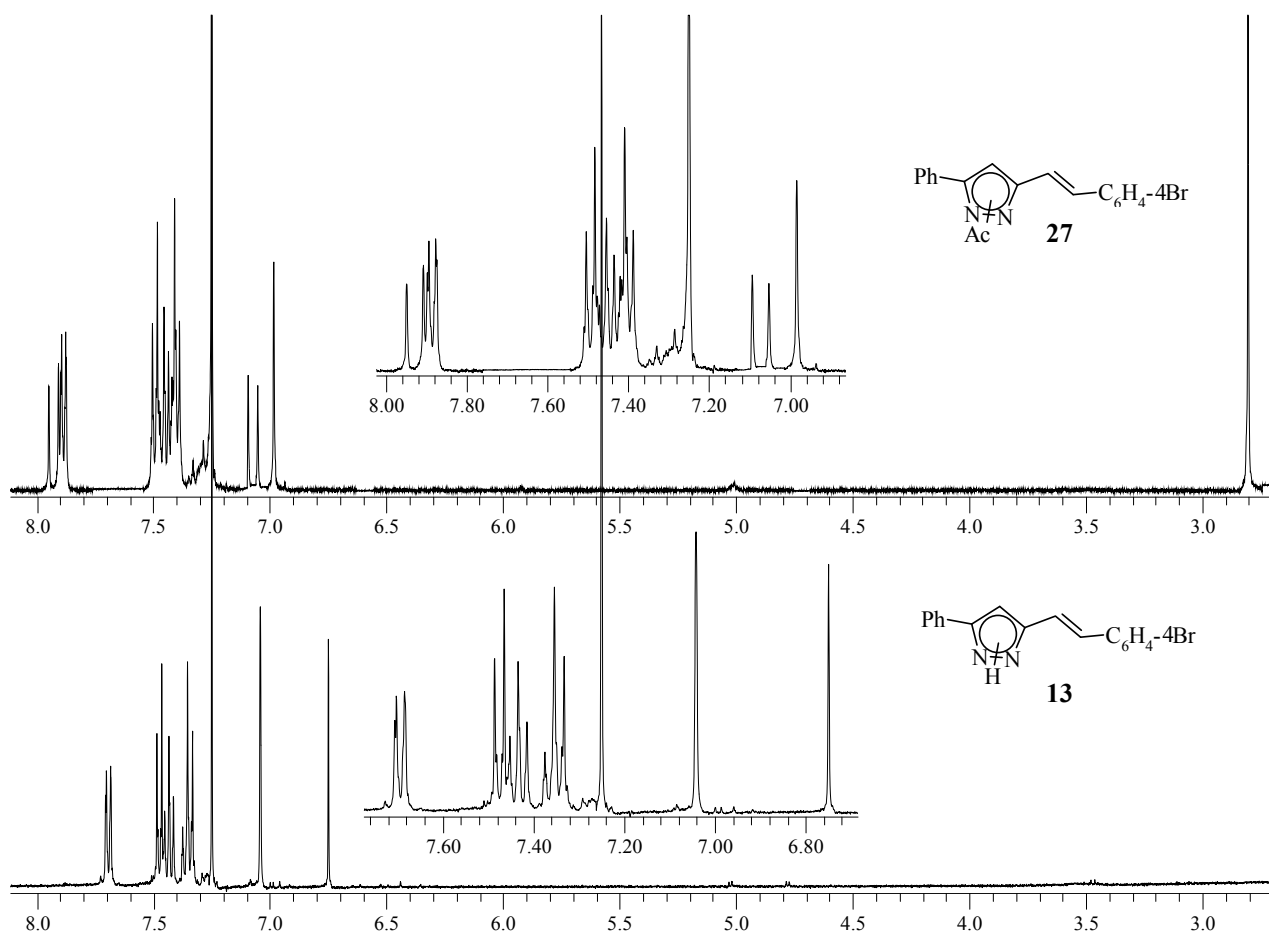


Рисунок. ^1H ЯМР-спектры соединений **13**, **27**

Экспериментальная часть. Спектры ^1H ЯМР записаны в CDCl_3 на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан (ГМДС = 0,055 м. д.). Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» и «Kieselgel 60 F₂₅₄».

3-(2-Арилвинил)-4-R₁-5-R₂-1H-пиразолий толуолсульфонаты 17–23. Растворяют 1,0 ммоль пиразолина **7**, **10** или пиразола **1**, **3–6** в 10 мл уксусной кислоты и добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при 65°C или кипятят с обратным холодильником в течение 10–15 ч. Оранжевый раствор вакуумируют, маслянистый остаток разбавляют эфиром и отделяют кристаллическую соль **17–23**.

3(5)-(2-Арилвинил)-4-R₁-5(3)-R₂-1H-пиразолы 11–16.

Методика 1. Реакционную смесь из предыдущей методики после нагревания нейтрализуют водным раствором соды и гидроксида натрия. Через 6–8 ч отфильтровывают пиразол **11**, **15**, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола.

Методика 2. Мелко измельченную соль **17**, **19**, **20**, **23** (1,0 ммоль) заливают водным раство-

ром NaHCO_3 , механически перемешивают 2 ч и экстрагируют диэтиловым эфиром (3×3 мл). Объединенные эфирные вытяжки сушат над безводным Na_2SO_4 . Упаривание эфира дает пиразол **11**, **13**, **14**, **16**, который перекристаллизовывают из этанола.

Методика 3. Растворяют 1,5 ммоль пиразола **1**, **2** в 5 мл этанола и добавляют 3,5 мл 5%-ного водного раствора KOH. Смесь нагревают до 50–60°C в течение 6–10 ч. Затем отгоняют в вакууме спирт, разбавляют вдвое водой и экстрагируют эфиром (3×5 мл). Эфирные вытяжки объединяют, сушат над безводным Na_2SO_4 . После упаривания вдвое растворителя отделяют пиразол **11**, **12**.

Методика 4. Растворяют 1,5 ммоль пиразола **1**, **2** в 10 мл THF (или в 10 мл THF, содержащего 10% пиридина) и добавляют 1,0 г (0,2 г) KOH. Кипятят в течение 6–10 ч (15–30 мин). Отфильтровывают осадок и упаривают THF. Из эфира (пиридина) кристаллизуют пиразол **11**, **12**.

1-Ацетил-3(5)-(2-арилвинил)-4-R₁-5(3)-R₂-1H-пиразолы 24–31. Заливают 1,0 ммоль пиразола **11–16** или соли **17–23** 3,0 мл уксусного ангидрида и добавляют 0,10 г безводного ацетата натрия. Выдерживают при 50°C в течение 5 ч и еще 10–20 ч без нагревания. Разбавляют водой вдвое и через 2 ч отфильтровывают

пиразол **24–31**, который промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этанола.

3(5)-(2-Арилвинил)-5(3)-фенил-1Н-пиразолы 13, 15, 16. Растворяют 2,5 ммоль 5-гидрокси-2-пиразолина **7, 9, 10** в 20 мл смеси метанола и ТГФ (5 : 1) и добавляют 0,2 мл гидразингидрата. Выдерживают ярко-желтую или оранжевую реакционную смесь при 25°C в течение 12 ч, контролируя с помощью ТСХ. Постепенно раствор светлеет, а после исчезновения исходного пиразолина становится слегка окрашенным. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении, а остаток разбавляют диэтиловым эфиром. После кристаллизации отфильтровывают желтоватый или желтый осадок NH-пиразола **13, 15, 16**.

Заключение. Таким образом, разработаны подходы к синтезу новых замещенных 1-ацетилпиразолов на основе синтезированных ранее 1-тозилпиразолов и -пиразолинов.

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, № 1. – P. 151–161.
2. Abadi, A. H. Synthesis of Novel 1,3,4-Trisubstituted Pyrazole Derivatives and Their Evaluation as Antitumor and Antiangiogenic Agents / A. H. Abadi, A. A. H. Eissa, G. S. Hassan // *Chem. Pharm. Bull.* – 2003. – V. 51, № 7. – P. 838–844.
3. Khanolkar, A. D. Molecular probes for the cannabinoid receptors / A. D. Khanolkar, S. L. Palmer, A. Makriyannis // *Chem. Phys. Lipids.* – 2000. – № 108. – P. 37–52.
4. Звонок, А. М. Синтез β-гидроксиалкилпиразолов реакцией β-арилакрилоилоксиранов с гидразином / А. М. Звонок, Н. М. Кузьменок, Л. С. Станишевский // *ХГС.* – 1990. – № 5. – С. 633–636.

5. Кузьменок, Н. М. Взаимодействие β-арилакрилоилоксиранов с фенилгидразином / Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // *ХГС.* – 1996. – № 3. – С. 324–327.

6. Ковальчук, Т. А. Реакция 3-арил-1-(2-метилоксиран-2-ил)-проп-2-ен-1-онов с тозилгидразином / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонок // *ХГС.* – 2005. – № 10. – С. 1481–1489.

7. Kuz'menok, N. M. Synthesis of 5-Hydroxy- and 5-Amino-1-Tosyl-5-Phenyl-3-(2-Arylviny)-4,5-dihydropyrazoles / N. M. Kuz'menok, T. A. Koval'chuk, A. M. Zvonok // *Synlett.* – 2005. – № 3. – P. 485–486.

8. Кузьменок, Н. М. Синтез N-ацетилгидразонов моноэпоксидов дивинилкетон / Н. М. Кузьменок, Т. А. Ковальчук // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в.* – 2007. – Вып. XV. – С. 3–5.

9. Wang, Z.-X. Solventless syntheses of pyrazole derivatives / Z.-X. Wang, H.-L. Qin // *Green Chem.* – 2004. – № 6. – P. 90–92.

10. The reaction between hydrazines and β-dicarbonyl compounds: proposal for a mechanism / S. P. Singh [et al.] // *Can. J. Chem.* – 2000. – V. 78, № 8. – P. 1109–1120.

11. Камерницкий, А. В. Реакционная способность и конформация систем с трехчленными гетероциклами, сопряженных с ненасыщенной группировкой / А. В. Камерницкий, А. М. Турута // *Успехи химии.* – 1982. – Т. 51, вып. 9. – С. 1516–1540.

12. Silverstein, R. M. Spectrometric identification of organic compounds / R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. – John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 504 p.

13. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

14. Nakanishi, K. Infrared Absorption Spectroscopy / K. Nakanishi, P. H. Solomon. – 2nd ed. – Emerson Adams Pr. Inc., 1998.