

Р. В. Новиков, Н. А. Данилкина, И. А. Балова\*

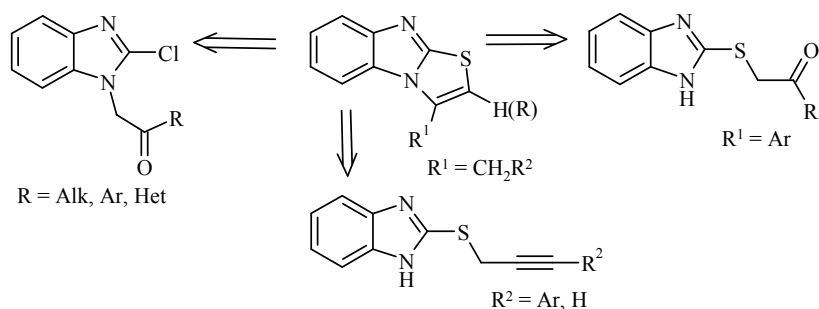
**ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ N-(ПРОП-2-ИН-1-ИЛ)-  
И N-(ПЕНТА-2,4-ДИИН-1-ИЛ)-*o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ  
С ФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТОМ И СЕРОУГЛЕРОДОМ**

Циклоконденсация N-(проп-2-ин-1-ил)-*o*-фенилендиаминов с фенилизотиоцианатом приводит к образованию 1-(проп-2-ин-1-ил)-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-тионов вне зависимости от природы заместителя при тройной связи. Реакции как моно-, так и диацетиленовых производных *o*-фенилендиаминов с сероуглеродом в присутствии KOH проходят с формированием одновременно двух гетероциклических ядер. Из N-(проп-2-ин-1-ил)-*o*-фенилендиаминов, содержащих при тройной связи арильный заместитель, и N-(пента-2,4-диин-1-ил)-*o*-фенилендиаминов образуются 2-метилен-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы. Последние легко изомеризируются под действием основания, давая тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы. Циклоконденсация N-(алк-2-ин-1-ил)-*o*-фенилендиаминов с CS<sub>2</sub> приводит к [1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолам.

**Ключевые слова:** 1-(3-арилпроп-2-ин-1-ил)-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-тионы, N-(пента-2,4-диин-1-ил)-*o*-фенилендиамины, N-(проп-2-ин-1-ил)-*o*-фенилендиамины, сероуглерод, [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы, фенилизотиоцианат, циклоконденсация.

Производные [1,3]тиазоло- и 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола обладают широким спектром биологической активности. Так, в экспериментах *in vivo* подобные соединения проявляют противоязвенное действие и понижают гиперсекрецию желудка [1]. Они являются ингибиторами коллагеназы [2], что может использоваться при лечении ревматоидного артрита, эффективными иммуномодуляторами, проявляют антиканцерогенную активность [3–5]. Также обнаружено, что 3-метилтиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы обладают антиоксидантными свойствами [6].

Несмотря на перспективность этого класса соединений, синтетические подходы к ним довольно ограничены. В известных методах построения этой гетероциклической системы используют уже готовый бензимидазольный фрагмент с последующим созданием 1,3-тиазольного цикла [7–14]. Типичные синтетические предшественники тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов представлены ниже.

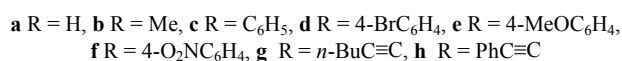
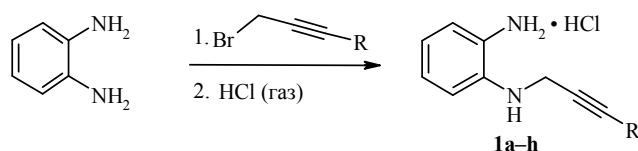


Традиционные методы получения 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов основаны на реакциях 2-меркаптобензимидазолов с 1,2-дигалогенэтанами [15, 16] или *S*-этилсульфимидами [17]. Это позволяет получать 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы, содержащие заместители как в бензольном ядре, так и в тиазолидиновом цикле. Недостатком такого подхода является образование побочных продуктов – 1,2-бис-(2-бензимидазолилтио)этанов.

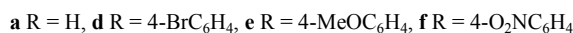
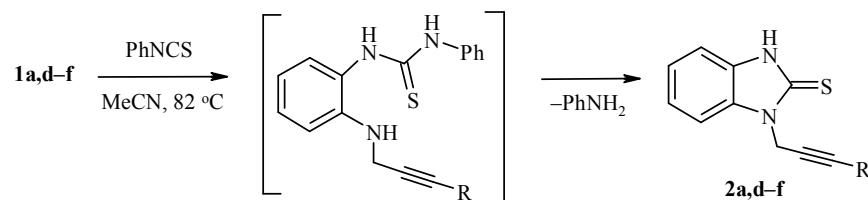
Ранее нами было обнаружено, что циклоконденсация *N*-(пента-2,4-динил)-*o*-фенилендиаминов с фенилизотиоцианатом протекает с формированием сразу двух гетероциклических ядер, давая 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы [18]. Однако в случае *N*-(3-фенилпроп-2-инил)-*o*-фенилендиамина реакция привела к 1-(3-фенилпроп-2-инил)-2,3-дигидро-1Н-бензимидазол-2-тиону, последующая циклизация которого в 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол не происходила.

В настоящей работе мы представляем результаты дальнейшего исследования циклоконденсации ди- и моноацетиленовых производных *o*-фенилендиамина (ОФДА) с различной природой заместителей при тройной связи с PhNCS и CS<sub>2</sub> с целью изучения возможностей и ограничений этого нового синтетического подхода для получения производных 2,3-дигидро[1,3]тиазоло- и [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола.

Для исследования влияния заместителей при тройной связи и условий проведения реакции на структуру образующихся продуктов по предложенной нами ранее методике [19] была синтезирована серия фенилендиаминов **1a–h**.

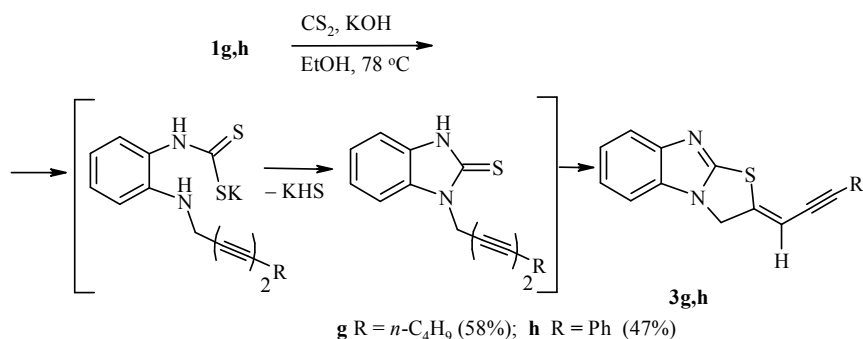


Первые опыты с *N*-(проп-2-инил)-*o*-фенилендиамином (**1a**) и *N*-(3-арилпроп-2-ин-1-ил)-*o*-фенилендиаминами **1d–f**, содержащими в бензольном кольце заместители донорного и акцепторного характера, были проведены в условиях, использованных ранее в работе [18]. Независимо от природы заместителя при тройной связи, конденсация моноацетиленовых производных ОФДА с фенилизотиоцианатом при кипячении в ацетонитриле привела к получению только *N*-(проп-2-инил)бензимидазол-2-тионов **2a,d–f**.



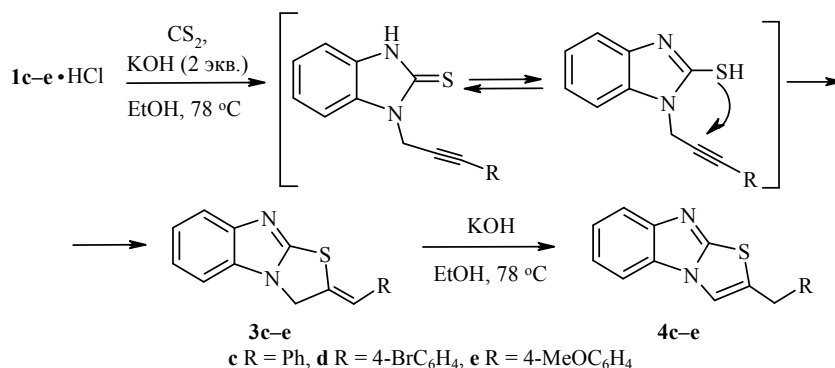
Даже для соединения **2f**, тройная связь которого активирована наличием электроноакцепторного *n*-нитрофенильного заместителя, последующая внутримолекулярная циклизация в 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]-бензимидазол не происходила. О сильной поляризации тройной связи в соединении **2f** можно судить по большему различию химических сдвигов *sp*-гибридизованных атомов углерода – 82.8 и 89.1 м. д. – в сравнении с остальными N-(3-арилпроп-2-инил)бензимидазол-2-тионами **2d–e**, у которых оба ацетиленовых атома углерода имеют близкие значения химических сдвигов – около 82 и 84 м. д.

Далее в качестве циклоконденсирующего агента мы использовали сероуглерод в присутствии KOH. Для сравнения с результатами, полученными ранее [18], первые опыты мы провели с N-(пента-2,4-диинил)-*o*-фенилендиаминами **1g,h**. Их реакция с CS<sub>2</sub> в этаноле в присутствии эквивалентного количества KOH привела к образованию 2,3-дигидро[1,3]-тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов **3g,h**. Выход соединения **3g** оказался на 15% выше, чем при использовании фенилизотиоцианата, а соединение **3h** было получено с тем же выходом [18].



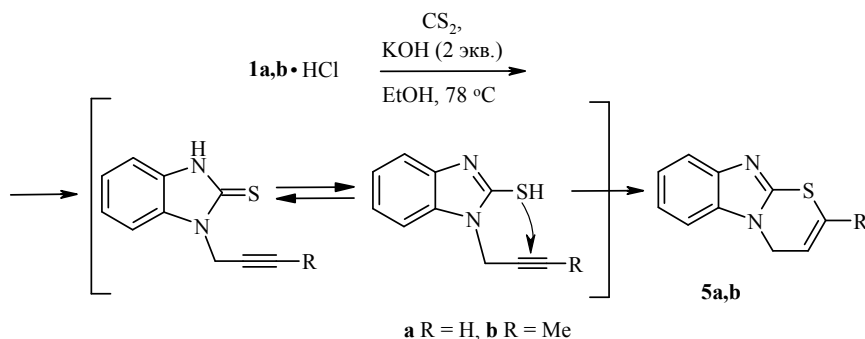
Поскольку амины **1** в виде свободных оснований малоустойчивы и при получении выделялись в виде гидрохлоридов, последующие реакции мы проводили с их гидрохлоридами в присутствии 2 экв. KOH. В этих условиях при взаимодействии гидрохлорида (бромфенил)пропинил-*o*-фенилендиамина **1d** с эквимольным количеством сероуглерода была получена смесь двух соединений. На основании спектра ЯМР <sup>1</sup>H и данных хромато-масс-спектрометрического анализа установлено, что это – изомерные [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы с *экзо*- (**3d**) и *эндо*-циклической (**4d**) двойной связью в соотношении 12 : 1, выделенные с суммарным выходом 60%.

Таким образом, в этих условиях и для моноацетиленового производного ОФДА циклизация протекала как тандемный процесс с последовательным замыканием имидазольного и 1,3-тиазолидинового цикла. Это, по-видимому, обусловлено возможностью образования из промежуточного бензимидазолтиона в присутствии основания тиолят-аниона. Его последующая внутримолекулярная атака по атому углерода тройной связи сопровождается частичной изомеризацией *экзо*-двойной связи в *эндо*-положение.



Использование 20% избытка CS<sub>2</sub> в реакции с гидрохлоридами N-(3-арилпроп-2-инил)-*o*-фенилендиаминов **1c-e** позволило избежать образования смеси продуктов на стадии циклоконденсации, и 2-арилиден-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы **3c-e** были получены с выходами 59–73%. Реакция с *n*-нитрофенилзамещённым амином **1f** в этих условиях протекала с сильным осмолением и выделить продукт циклоконденсации не удалось. Последующая изомеризация соединений **3c-e** при нагревании в присутствии KOH в этаноле даёт 2-бензилтиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы **4c-e** с количественными выходами (93–95 %).

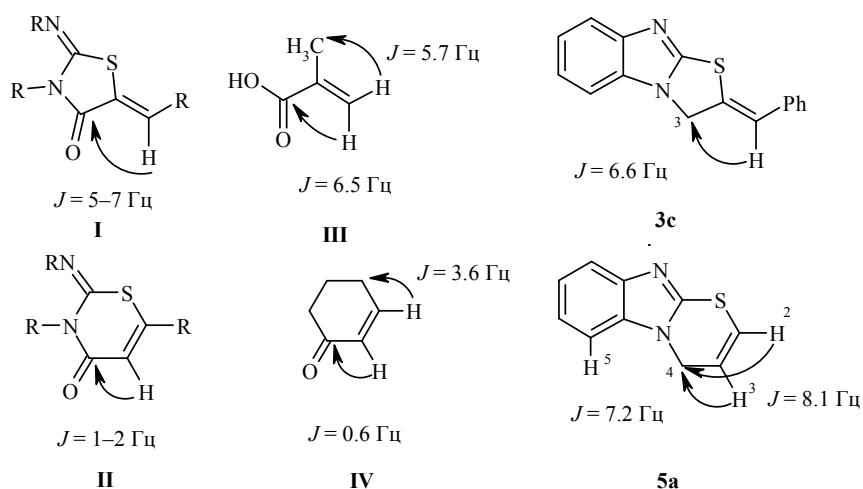
Основным различием спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3** и **4** является положение сигналов атомов водорода метиленовых групп и винильных атомов водорода. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H арилиденных производных **3** характерен сигнал метиленовых протонов тиазолидинового цикла в области δ 5.3, а сигнал протона при двойной связи наблюдается при δ 7.0 м. д. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 2-бензилзамещённых [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов **4** бензильные протоны дают сигнал в районе δ 4.1 м. д., в то время как сигнал винильного протона смещается к 8 м. д. О (*Z*)-конфигурации экзоциклической двойной связи в соединениях **3** свидетельствует проявление ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) между протонами метиленовой группы и винильным протоном. В спектрах соединений **4** ЯЭО на протонах метиленовой группы наблюдается как с участием тиазольного протона, так и *орто*-протонов бензольного кольца.



При конденсации с сероуглеродом гидрохлоридов N-(проп-2-инил)-*o*-фенилендиамина (**1a**) и N-(бут-2-инил)-*o*-фенилендиамина (**1b**), не имеющих при тройной связи ненасыщенных заместителей, замыкание второго гетероциклического ядра с участием тройной связи протекало с иной региоспецифичностью, давая в качестве единственных продуктов 4Н-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолы **5a,b**.

В спектрах ЯМР продуктов *эндо*- (**5**) и *экзо*-циклизации (**3**) наиболее характерны сигналы атомов водорода и углерода метиленовой группы. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **5a,b** протоны метиленовых групп дают ожидаемый мультиплет в области  $\delta$  5.0, тогда как для производных тиазолидина **3c-e** соответствующий сигнал смещён в слабое поле на 0.3 м. д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **5a,b** сигналы метиленовых атомов углерода находятся около  $\delta$   $45 \pm 1$ , а для 2,3-дигидро-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов **3** – в районе  $\delta$   $53 \pm 3$  м. д.

Ранее было показано, что для производных 5-илиден-4-оксотиазолидинов **I** и 1,3-тиазин-4-онов **II** значение *цис*-вицинальной КССВ  $^3J_{\text{CH}}$  протона при двойной связи с атомом углерода карбонильной группы всегда больше геминальной  $^2J_{\text{CH}}$  [20]. Это оказалось полезным для идентификации широкого круга моно- и полициклических гетероциклов, образующихся при циклизации по *эндо*- или *экзо*-типу [21–26]. Поэтому мы сочли целесообразным определить значения КССВ для продуктов циклоконденсации производных N-(проп-2-инил)-*o*-фенилендиамина с сероуглеродом по 5-*экзо*-диг и по 6-*эндо*-диг типу на примере тиазолидина **3c** и тиазина **5a**.



Для определения КССВ в соединении **5a** мы, в первую очередь, провели отнесение сигналов атомов водорода. Для этого был зарегистрирован его спектр NOESY, в котором наблюдались интенсивные кросс-пики между сигналами протонов эндоциклической метиленовой группы и атомов Н-3 и Н-5. Далее из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  с селективной развязкой от атомов Н-3 и Н-2 нами было установлено, что для атома С-4 в тиазино[3,2-*a*]бензимидазоле **5a** КССВ  $^3J_{\text{CH-2}} = 8.1$  и  $^2J_{\text{CH-3}} = 7.2$  Гц, причём последняя

Deleted:  $\pm ??$

Deleted: ( $\pm ??$ )

Deleted: 0

Deleted: ( $\pm ??$ )

Deleted: метиленового

Deleted: Н-2 и Н-3

превосходит вицинальную константу  ${}^3J_{\text{CH-3}} = 6.6$  Гц в соединении **3c** и значительно больше аналогичных констант для 1,3-тиазин-4-онов **II**. Такое значение КССВ хорошо согласуется с установленной выше (*Z*)-конфигурацией экзоциклической двойной связи в соединении **3c**. В то же время, КССВ  ${}^3J_{\text{CH}}$  в соединении **3c** с экзо-циклической двойной связью находится в пределах значений, найденных для 5-илиден-4-оксотиазолидинов **I**. Ранее в работе [27] было показано, что значение *цис*-вицинальной КССВ ( ${}^3J_{\text{CH}}$ ) в подобных системах мало зависит от структуры и лежит в пределах 5.0–7.0 Гц как для циклических, так и ациклических соединений, например, для метакриловой кислоты **III**. Но, в отличие от вицинальных, геминальных КССВ могут изменяться в широких пределах [28]. В частности, было обнаружено, что геминальная КССВ ( ${}^2J_{\text{CH}}$ ) существенно возрастает при изменении гибридизации рассматриваемого атома углерода с *sp* или *sp*<sup>2</sup> на *sp*<sup>3</sup>, что хорошо видно на примере циклогексена **IV** [28], а также при сравнении  ${}^2J_{\text{CH}}$  в 1,3-тиазин-4-онах **II** и в соединении **5a**.

Полученные результаты ещё раз подтверждают, что включение тройной связи в сопряженную диацетиленовую систему повышает её электрофильность. Так, в отличие от *N*-(пента-2,4-диинил)-*o*-фенилендиаминов, которые при взаимодействии с PhNCS образуют 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы [18], *N*-(проп-2-инил)-*o*-фенилендиамины **1a,d-f** независимо от природы заместителя при тройной связи дают только 1-(проп-2-инил)-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-тионы **2a,d-f**. Проведение циклоконденсации с сероуглеродом в присутствии основания как для моно-, так и для диацетиленовых производных ОФДА приводит к тандемным превращениям с формированием сразу двух гетероциклических фрагментов. Замыкание второго цикла в промежуточно образующихся 1-(проп-2-инил)бензимидазол-2-тионах в результате нуклеофильного присоединения к тройной связи может протекать по 5-экзо-диг и по 6-эндо-диг типу. При сопряжении тройной связи с ароматическим ядром или второй тройной связью и стабилизации промежуточного аниона по типу бензильного или пропаргильного, идёт экзо-циклизация, что позволяет получать 2-(проп-2-инилиден)-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы, а также 2-бензилтиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы. При отсутствии сопряжения циклизация протекает с образованием шестичленного цикла и даёт соответствующие 4H-[1,3]тиазино[3,2-*a*]бензимидазолы.

Эти тандемные превращения являются новым подходом к построению данных конденсированных гетероциклических систем. Отмеченные нами особенности спектров ЯМР продуктов, образующихся при эндо- или экзо-циклизации, могут быть полезны при установлении структуры сходных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord IR-75 в таблетках KBr. Спектры ЯМР  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$  получены на спектрометре Bruker DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно) в растворах  $\text{CDCl}_3$  (соединения **3g,h**, **5b**),  $\text{DMCO-d}_6$  (соединения **2a**, **3c-e**, **4e**, **5a**) и в смеси  $\text{DMCO-d}_6$ - $\text{CCl}_4$ , 1 : 4 (соединения **2d-f**, **4c,d**). Химические сдвиги приведены относительно сигналов остаточных протонов ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$  7.28 и  $\text{DMCO-d}_6$   $\delta$  2.50 м. д.) или атомов углерода ( $\text{CDCl}_3$   $\delta$  77.16 и  $\text{DMCO-d}_6$   $\delta$  39.52 м. д.).

соответственно) растворителей. Для идентификации сигналов атомов углерода в соединениях **3с** и **5а**, а также для определения констант  $J_{C-H}$  были зарегистрированы спектры ЯМР  $^{13}C$  растворов этих соединений в ДМСО- $d_6$  без широкополосной развязки от атомов водорода и с селективной развязкой от атомов H-2 и H-3 для соединения **5а**. Точность измерения КССВ составляет  $\pm 0.5$  Гц. Масс-спектры низкого разрешения зарегистрированы на приборе MX-1321 с использованием системы прямого ввода (температура ионизационной камеры 200 °С), энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Масс-спектры высокого разрешения получены на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF с времяпролётным масс-анализатором при ионизации методом электрораспыления в режиме детектирования положительных ионов. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на приборе Agilent 6890, масс-детектор Agilent 5973 (энергия ионизации 70 эВ). Элементные анализы выполнены на приборе Hewlett-Packard 185В. Растворители марки х. ч. (Вектон) предварительно перегонялись. Анализ реакционной смеси осуществлялся методом ТСХ на пластинках силикагеля марки Kieselgel 60 F254 (Merck).

Исходные ацетиленовые и диацетиленовые производные ОФДА **1а–г** синтезировали по методу [19], 1-бромбута-2,4-диины и 3-арилпропаргилбромиды получены из соответствующих спиртов согласно [29]. Для получения более устойчивых при хранении гидрохлоридов методику выделения модифицировали. После обработки реакционной смеси органический растворитель удаляли при пониженном давлении, растворяли остаток в сухом эфире и пропускали сухой газообразный HCl. Выпавшую соль отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира и сушили в вакуум-эксикаторе.

**Реакция N-(проп-2-ин-1-ил)-о-фенилендиаминов 1a,d–f с фенилизотиоцианатом** (общая методика). В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают раствор 5 ммоль соответствующего диамина **1** в 10 мл ацетонитрила, прибавляют раствор 0.57 г (5 ммоль) фенилизотиоцианата в 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь кипятят при перемешивании до полного исчезновения исходного амина (ТСХ, гексан–этилацетат, 2 : 1). Реакция, как правило, завершается в течение 1 ч. По окончании реакции растворитель удаляют при пониженном давлении, выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ацетонитрила и перекристаллизовывают из смеси этанол–гексан.

**1-(Проп-2-ин-1-ил)-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-тион (2a)**. Выход 0.58 г (62%). Игольчатые кристаллы. Т. пл. 184–185 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3295, 3141, 3110, 3069, 3033, 2992, 2939, 2911, 2856, 2123, 1620, 1563, 1481, 1464, 1419, 1387, 1371, 1274, 1138, 1104, 1015, 988, 942, 920, 899, 834, 761, 746, 701, 663, 631, 600. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.34 (1H, т,  $J = 2.4$ , CH); 5.15 (2H, д,  $J = 2.4$ ,  $CH_2$ ); 7.23 (2H, м, H Ar); 7.34 (2H, м, H Ar); 12.93 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.6 ( $CH_2$ ); 76.1 ( $C\equiv$ ); 78.6 ( $C\equiv$ ); 110.7, 110.7, 123.3, 124.1, 131.6, 132.5, 168.9 (C-2). Найдено:  $m/z$  189.0560  $[M+H]^+$ .  $C_{10}H_9N_2S$ . Вычислено:  $[M+H]^+$  189.0486.

**1-[3-(4-Бромфенил)проп-2-ин-1-ил]-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-тион (2d)** [18]. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 346  $[M + 4]^+$  (6), 345  $[M + 3]^+$  (24), 344  $[M + 2]^+$  (100), 343  $[M + 1]^+$  (53), 342  $[M]^+$  (98), 341  $[M-H]^+$  (32), 263 (23), 262 (11), 195 (61), 193 (64), 131 (14), 122 (11), 114 (30), 113 (18), 103 (18), 88 (10). Найдено, %: C 55.97; H 3.34; N 7.95.  $C_{16}H_{11}BrN_2S$ . Вычислено, %: C 55.99; H 3.23; N 8.16.

**1-[3-(4-Метоксифенил)проп-2-ин-1-ил]-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-тион (2e)**. Выход 0.56 г (38%). Бесцветные игольчатые кристаллы. Т. пл. 196–197 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3140, 3098, 3065, 2989, 2835, 2215, 1608, 1505, 1462, 1342, 1253, 1198, 1031, 733. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.77 (3H, с,  $CH_3$ ); 5.30 (2H, с,  $CH_2$ ); 6.79 (2H, м, H Ar); 7.10–7.25 (3H, м, H Ar); 7.31 (2H, м, H Ar); 7.35–7.45 (1H, м, H Ar); 12.79 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.6 ( $CH_2$ ); 54.9 ( $CH_3O$ ); 81.2, 84.1 ( $C\equiv$ ); 109.3, 110.0, 113.7, 114.0, 121.9, 122.6, 131.3, 132.0, 133.0, 159.5, 168.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 295  $[M+1]^+$  (18), 294  $[M]^+$  (77), 293  $[M-H]^+$  (20), 279

Deleted: e

Deleted: 2

Deleted: 5

Deleted: 132.0,

Deleted: Выход 0.78 г (46%). Бесцветные игольчатые кристаллы. Т. пл. 212–213 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3139, 3061, 2983, 2920, 2210, 1621, 1505, 1460, 1427, 1339, 1229, 1193, 1136, 1072, 987, 822, 736. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 5.32 (2H, с,  $CH_2$ ); 7.10–7.16 (2H, м, H Ar); 7.20 (1H, м, H Ar); 7.31 (2H, м, H Ar); 7.34–7.40 (1H, м, H Ar); 7.43 (2H, м, H Ar); 12.82 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.5 ( $CH_2$ ); 82.9, 84.2 ( $C\equiv$ ); 109.2, 110.0, 121.1, 122.0, 122.4, 122.7, 126.5, 131.3, 131.9, 133.2,

(23), 145 (100), 102 (14). Найдено, %: С 69.29; Н 4.83; N 9.42.  $C_{17}H_{14}N_2OS$ . Вычислено, %: С 69.36; Н 4.79; N 9.52.

**1-[3-(4-Нитрофенил)проп-2-ин-1-ил]-1,3-дигидро-2Н-бензимидазол-2-тион (2f).** Выход 0.74 г (48%). Жёлтые игольчатые кристаллы. Т. пл. 188–189 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 5.40 (2H, с,  $CH_2$ ); 7.10–7.30 (3H, м, Н Аг); 7.35–7.45 (1H, м, Н Аг); 7.62 (2H, м, Н Аг); 8.16 (2H, м, Н Аг); 12.87 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 34.2 ( $CH_2$ ); 82.8, 89.1 ( $C\equiv$ ); 109.9, 110.8, 122.8, 123.5, 124.1, 129.5, 132.0, 132.6, 133.3, 147.8, 169.3. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 311  $[M+2]^+$  (6), 310  $[M+1]^+$  (19), 309  $[M]^+$  (100), 262 (28), 261 (19), 187 (17), 134 (11), 103 (12), 89 (10), 77 (10). Найдено, %: С 62.11; Н 3.64; N 13.41.  $C_{16}H_{11}N_3O_2S$ . Вычислено, %: С 62.12; Н 3.58; N 13.58.

**Реакция N-(пента-2,4-диинил)-о-фенилендиаминов 1g,h с сероуглеродом** (общая методика). В колбу, снабжённую обратным холодильником, помещают раствор 0.28 г (5 ммоль) КОН в смеси 15 мл этанола и 0.5 мл воды и 0.4 мл (6 ммоль) сероуглерода. Смесь перемешивают 5 мин, после чего добавляют 5 ммоль соответствующего N-(пента-2,4-диинил)-о-фенилендиамина 1. Реакционную смесь кипятят до исчезновения исходного амина (ТСХ), выливают в воду, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси этанол–гексан.

Получают (2Z)-2-(*zenm*-2-ин-1-илиден)-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (3g), и (2Z)-2-(3-фенилпроп-2-ин-1-илиден)-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (3h), описанные в [18].

**Реакция гидрохлоридов N-(проп-2-ин-1-ил)-о-фенилендиаминов 1с–е с сероуглеродом** (общая методика). В колбу, снабжённую обратным холодильником, помещают раствор 0.28 г (5 ммоль) КОН в смеси 15 мл этанола и 0.5 мл воды и 5 ммоль соответствующего гидрохлорида N-(проп-2-ин-1-ил)-о-фенилендиамина 1. Смесь нагревают при 40–50 °С в течение 20 мин. К охлаждённой до комнатной температуры реакционной смеси добавляют 0.28 г (5 ммоль) КОН и 0.4 мл (6 ммоль) сероуглерода. Реакционную смесь перемешивают 5 мин при комнатной температуре, после чего кипятят в течение 2 ч, контролируя ход реакции методом ТСХ. По окончании реакции растворитель удаляют при пониженном давлении до 1/5 первоначального объёма, выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством спирта, водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси 1,4-диоксан–вода.

**(2Z)-2-Бензилиден-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (3с).** Выход 0.77 г (59%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 250–251 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3051, 1612, 1474, 1443, 1390, 1255, 1148, 1088, 850, 737, 688. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.35 (2H, д,  $J = 2.0$ ,  $CH_2$ ); 7.07 (1H, т,  $J = 2.0$ , CH); 7.15–7.25 (2H, м, Н Аг); 7.35 (1H, т,  $J = 6.7$ , Н Аг); 7.40–7.60 (6H, м, Н Аг). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 51.1; 110.9; 119.2; 122.6; 122.8; 124.2; 128.5; 128.6; 129.8; 133.4; 134.2; 135.9; 136.0; 148.6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 265  $[M+1]^+$  (29), 264  $[M]^+$  (100), 263  $[M-H]^+$  (69), 231 (13), 204 (16), 187 (11), 134 (11), 132 (16), 102 (10). Найдено, %: С 72.77; Н 4.51; N 10.51.  $C_{16}H_{12}N_2S$ . Вычислено, %: С 72.70; Н 4.58; N 10.60.

**(2Z)-2-(4-Бромбензилиден)-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (3d).** Выход 1.24 г (73%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 237–238 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3052, 2916, 1615, 1583, 1476, 1440, 1391, 1255, 1150, 857, 742. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.35 (2H, д,  $J = 1.7$ ,  $CH_2$ ); 7.04 (1H, уш. с, CH); 7.15–7.27 (2H, м, Н Аг); 7.40 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Аг); 7.46 (1H, д. д.,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.7$ , Н Аг); 7.56 (1H, д. д.,  $^3J = 8.0$ ,  $^4J = 2.5$ , Н Аг); 7.67 (2H, д,  $J = 8.4$ , Н Аг). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 51.2; 110.9; 119.2; 121.5; 122.6; 122.8; 123.1; 130.6; 132.7; 134.3; 134.8; 135.3; 148.7; 155.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 345  $[M+3]^+$  (20), 344  $[M+2]^+$  (100), 343  $[M+1]^+$  (84), 342  $[M]^+$  (98), 341  $[M-H]^+$  (68), 311 (10), 309 (10), 284 (12), 282 (12), 263 (18), 204 (18), 187 (13), 131 (22), 115 (18), 102 (16). Найдено, %: С 55.82; Н 3.27; N 7.71.  $C_{16}H_{11}BrN_2S$ . Вычислено, %: С 55.99; Н 3.23; N 8.16.

924

**Deleted:** Выход 0.77 г (58%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 154–155 °С (лит. 154–155 °С)

**Deleted:** Выход 0.67 г (47%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 219–221 °С (лит. 219–220.5 °С)

**Deleted:** ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3047, 3022, 2954, 2931, 2869, 2860, 2208, 1612, 1583, 1481, 1446, 1388, 1375, 1282, 790, 759, 746. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.95 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $CH_3$ ); 1.40–1.65 (4H, м,  $2CH_2$ ); 2.44 (2H, т. д.,  $^3J = 7.1$ ,  $^5J = 1.7$ ,  $CH_2$ ); 5.03 (2H, д,  $J = 2.2$ ,  $CH_2$ ); 5.87 (1H, т. т.,  $^4J = 2.2$ ,  $^5J = 1.7$ , CH); 7.15–7.25 (3H, м, Н Аг); 7.60–7.65 (1H, м, Н Аг). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.0, 19.8, 22.4, 31.0, 49.0, 76.8, 101.0, 104.6, 109.1, 119.6, 122.6, 122.7, 133.8, 145.6, 148.5, 155.8. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 269  $[M+1]^+$  (19), 268  $[M]^+$  (100), 239 (14), 229 (53), 211 (14), 206 (10), 167 (14). **13a**. Найдено, %: С 71.63; Н 6.03; N 10.18.  $C_{16}H_{16}N_2S$ . Вычислено, %: С 71.61; Н 6.01; N 10.44. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3049, 3008, 2920, 2850, 2191, 1608, 1583, 1479, 1436, 1388, 1377, 1334, 1309, 1282, 1249, 1203, 1147, 1068, 690, 657. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.11 (2H, д,  $J = 2.2$ ,  $CH_2$ ); 6.08 (**311**, т,  $J = 2.2$ , CH); 7.15–7.25 (3H, м, Н Аг); 7.30–7.40 (3H, м, Н Аг); 7.45–7.55 (2H, м, Н Аг); 7.65–7.75 (1H, м, Н Аг). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м. д.: 49.3, 85.1, 99.3, 104.0, 109.1, 119.7, 122.7, 122.8, 122.9, 128.9, 129.3, 131.9, 133.9, 138.3, 147.3, 155.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 289  $[M+1]^+$  (28), 288  $[M]^+$  (100), 287  $[M-H]^+$  (58), 256 (23), 255 (16), 230 (18), 139 (12), 114 (9). Найдено, %: С 74.76; Н 4.20; N 9.63.  $C_{18}H_{12}N_2S$ . Вычислено, %: С 74.97; Н 4.19; N 9.71.



**(2Z)-2-(4-Метоксibenзилиден)-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (3e).** Выход 1.00 г (69%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 254–255 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3051, 3006, 2969, 2837, 1605, 1507, 1475, 1438, 1390, 1245, 1033, 854, 732. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.83 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 5.31 (2H, д,  $J = 1.7$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.99 (1H, уш. с, CH); 7.05 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.15–7.25 (2H, м, H Ar); 7.38 (2H, д,  $J = 8.4$ , H Ar); 7.43 (1H, д,  $J = 6.8$ , H Ar); 7.55 (1H, д,  $J = 6.8$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 55.8; 65.6; 111.9; 115.2; 121.6; 122.2; 123.1; 123.4; 129.8; 131.3; 131.9; 139.5; 143.0; 154.6; 157.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 295  $[\text{M}+1]^+$  (25), 294  $[\text{M}]^+$  (100), 293  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (68), 279 (21), 147 (13), 145 (17), 134 (11), 103 (11), 77 (14). Найдено, %: C 69.40; H 4.89; N 9.41.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 69.36; H 4.79; N 9.52.

**Изомеризация 2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов 3с–е в тиазо-ло[3,2-*a*]бензимидазолы 4с–е.** Соединение 3 (5 ммоль) растворяют в 10 мл этанола, добавляют 0.28 г (5 ммоль) КОН и нагревают до кипения в течение 30 мин, после чего растворитель удаляют при пониженном давлении, продукт реакции перекристаллизовывают из смеси 1,4-диоксан–вода.

Deleted: e

**2-Бензил[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (4c).** Выход 1.2 г (93%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 222–224 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3027, 2920, 1592, 1453, 1321, 1275, 1240, 737, 705. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.18 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.22–7.40 (7H, м, H Ar); 7.64 (1H, д,  $J = 7.9$ , H Ar); 7.94 (1H, д,  $J = 7.9$ , H Ar); 8.28 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.9; 111.3; 116.1; 118.4; 120.7; 122.9; 128.5; 128.6; 128.7; 129.5; 129.9; 138.5; 146.9; 155.5. Найдено, %: C 72.54; H 4.69; N 10.41.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 72.70; H 4.58; N 10.60.

**2-(4-Бромбензил)[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (4d).** Выход 1.6 г (93%). Светло-жёлтые игольчатые кристаллы. Т. пл. 235–236 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3090, 2919, 1615, 1590, 1456, 1322, 1275, 1235, 738. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.10 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 7.10–7.20 (2H, м, H Ar); 7.25 (2H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.44 (2H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.59 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.75 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.99 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.9; 110.70; 115.9; 118.6; 120.3; 120.5; 122.6; 127.4; 129.6; 130.5; 131.5; 137.3; 147.2; 155.4. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 345  $[\text{M}+3]^+$  (21), 344  $[\text{M}+2]^+$  (100), 343  $[\text{M}+1]^+$  (53), 342  $[\text{M}]^+$  (98), 341  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (35), 263 (18), 204 (11), 187 (19), 131 (22), 102 (17). Найдено, %: C 55.87; H 3.45; N 7.89.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 55.99; H 3.23; N 8.16.

Deleted: 2H

**2-(4-Метоксibenзил)[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол (4e).** Выход 1.39 г (95%). Светло-жёлтые игольчатые кристаллы. Т. пл. 198–199 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3092, 2931, 2837, 1609, 1510, 1456, 1303, 1276, 1242, 1209, 1035, 744. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.79 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 4.07 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.84 (2H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.13–7.18 (2H, м, H Ar); 7.20 (2H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.56 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.74 (1H, д,  $J = 8.0$ , H Ar); 7.93 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 34.0; 55.9; 112.1; 115.0; 116.6; 119.2; 121.6; 123.8; 126.2; 130.2; 130.5; 131.2; 134.6; 159.1; 159.2. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 295  $[\text{M}+1]^+$  (23), 294  $[\text{M}]^+$  (100), 293  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (50), 279 (14), 263 (17), 147 (11), 134 (10), 102 (11). Найдено, %: C 69.45; H 4.71; N 9.43.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 69.36; H 4.79; N 9.52.

**4H-[1,3]Тиазино[3,2-*a*]бензимидазол (5a).** Выход 0.64 г (68%). Бесцветные игольчатые кристаллы. Т. пл. 151–153 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3061, 3049, 2953, 2925, 2830, 1614, 1478, 1464, 1454, 1446, 1407, 1272, 1262, 1255, 1154, 1143, 1000, 959, 867, 857, 809, 774, 747, 738, 668, 625. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.95 (2H, д, д,  $^3J = 3.6$ ,  $^4J = 2.2$ ,  $\text{CH}_2$ ); 6.21 (1H, д, т,  $^3J = 10.3$ ,  $^3J = 3.6$ , H-3); 6.64 (1H, д, т,  $^3J = 10.3$ ,  $^4J = 2.2$ , H-2); 7.23 (2H, м, H Ar); 7.44–7.55 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 43.9 ( $\text{CH}_2$ ); 110.4 (CH); 115.6 (CH); 117.2 (CH); 118.3 (CH); 122.6 (CH); 123.2 (CH); 135.3; 143.3; 143.6. Найдено:  $m/z$ : 189.0560  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ . Вычислено:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  189.0486.

**2-Метил-4Н-[1,3]тиазино[3,2-а]бензимидазол (5b).** Выход 0.65 г (65%). Светло-бежевые пластинчатые кристаллы. Т. пл. 252–253 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3144, 3104, 3071, 2987, 2949, 2917, 2830, 1611, 1502, 1478, 1426, 1363, 1338, 1233, 1193, 1114, 998, 774, 738, 611, 557, 421. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.34 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 5.07 (2H, д,  $J = 5.8$ ,  $\text{CH}_2$ ); 5.86 (1H, т,  $J = 5.8$ , H-3); 7.15–7.30 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 29.2 ( $\text{CH}_3$ ); 46.0 ( $\text{CH}_2$ ); 110.2; 110.7; 123.3; 123.4; 124.0; 126.6; 131.0; 132.9; 168.2. Найдено:  $m/z$  203.0690  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$ . Вычислено:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  203.0643. Найдено, %: С 65.26; Н 4.87; N 13.74.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 65.32; Н 4.98; N 13.85.

Авторы выражают глубокую признательность доц. С. И. Селиванову за съёмку спектров ЯМР. Авторы благодарны Санкт-Петербургскому государственному университету за финансовую поддержку (исследовательский грант 12.38.14.2011).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Crossley, US Pat. 4873237 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 198401 (1990).
2. N. H. Grant, D. E. Clark, US Pat. 4361574 (1982); *Chem. Abstr.*, **98**, 101200 (1983).
3. C. M. Rogers, T. J. Rogers, S. C. Gilman, *J. Immunopharmacol.*, **7**, 479 (1985).
4. R. L. Fenichel, F. J. Gregory, H. E. Alburn, *Br. J. Cancer*, **33**, 329 (1976).
5. H. A. Abdel-Aziz, A. M. Gamal-Eldeen, N. A. Hamdy, I. M. I. Fakhr, *Arch. Pharm.*, **342**, 230 (2009).
6. В. М. Дианов, *Хим.-фарм. журн.*, **41**, № 6, 20 (2007).
7. J. J. D'Amico, R. H. Campbell, E. C. Guinn, *J. Org. Chem.*, **29**, 865 (1964).
8. A. E. Alper, A. Taurins, *Can. J. Chem.*, **45**, 2903 (1967).
9. А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, *ХГС*, 899 (1967). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **3**, 709 (1967)].
10. А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, Л. В. Самойленко, *ХГС*, 827 (1970). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **6**, 766 (1970)].
11. ~~A. A. O. Sarhan, H. A. H. El-Sherief, A. M. Mahmoud, *Tetrahedron*, **52**, 10485 (1996).~~
12. K. K. Balasubramanian, B. Venugopalan, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 2643 (1974).
13. K. K. Balasubramanian, B. Venugopalan, *Tetrahedron Lett.*, **15**, 2645 (1974).
14. M. M. Heravi, A. Keivanloo, M. Rahimizadeh, M. Bakavoli, M. Ghassemzadeh, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 5747 (2004).
15. А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, *Хим.-фарм. журн.*, **2**, № 10, 18 (1968).
16. А. А. Шкляренко, В. В. Яковлев, В. Н. Чистоклетов, *ЖОрХ*, **40**, 617 (2004).
17. ~~K. Ikeda, S.-I. Hata, Y. Tanaka, T. Yamamoto, *Org. Prep. Proc. Int.*, **32**, 401 (2000).~~
18. Р. В. Новиков, М. Е. Боровитов, И. А. Балова, *ХГС*, 627 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 494 (2008)].
19. Н. Ю. Сипкина, И. А. Балова, *ЖОХ*, **73**, 2002 (2003).
20. U. Vögeli, W. von Philipsborn, K. Nagarajan, M. D. Nair, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 607 (1978).
21. P. Sohar, Z. Szöke-Molnar, G. Stajer, G. Bernath, *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 959 (1989).
22. Y. Kurasawa, R. Katoh, A. Takada, H. S. Kim, Y. Okamoto, *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 1001 (1992).

Deleted: A. El-Wareth

Deleted: Let

Comment [I1]: Проверьте ссылку

Deleted: I. Katsuya, H. So-Ichiroh, T. Yasuhiro, Y. Tamotsu

23. V. S. Berseneva, A. V. Tkachev, Yu. Yu. Morzherin, W. Dehaen, I. Luyten, S. Toppet, V. A. Bakulev, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1*, 2133 (1998).
24. G. Stájer, A. E. Szabó, P. Sohár, *Heterocycles*, **51**, 1849 (1999).
25. V. S. Berseneva, Yu. Yu. Morzherin, W. Dehaen, I. Luyten, V. A. Bakulev, *Tetrahedron*, **57**, 2179 (2001).
26. V. A. Bakulev, V. S. Berseneva, N. P. Belskaia, Yu. Yu. Morzherin, A. Zaitsev, W. Dehaen, I. Luyten, S. Toppet, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 134 (2003).
27. U. Vögeli, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 617 (1975).
28. U. Vögeli, D. Herz, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.*, **13**, 200 (1980).
29. L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes. A Laboratory Manual*, Elsevier Sci. Publ. Co., 1981, p. 221.

Санкт-Петербургский государственный  
университет, Университетский проспект, 26,  
Санкт-Петербург 198504, Россия  
e-mail: irinabalova@pobox.spbu.ru

Поступило 13.01.2011