

Г. П. Сагитуллина,* А. К. Гаркушенко, Л. В. Глиздинская,
Н. В. Поендаев, Д. Е. Еремеева, Р. С. Сагитуллин

НИТРОПИРИДИНЫ

8.* СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ 5-НИТРОНИКОТИНАМИДОВ

Различными вариантами циклоконденсаций с использованием нитрокарбонильных соединений и их производных синтезированы ранее неизвестные нитрилы 5-нитроникотиновой кислоты, неполный гидролиз которых в концентрированной серной кислоте и в растворе щелочи в присутствии пероксида водорода приводит к нитроникотинамидам.

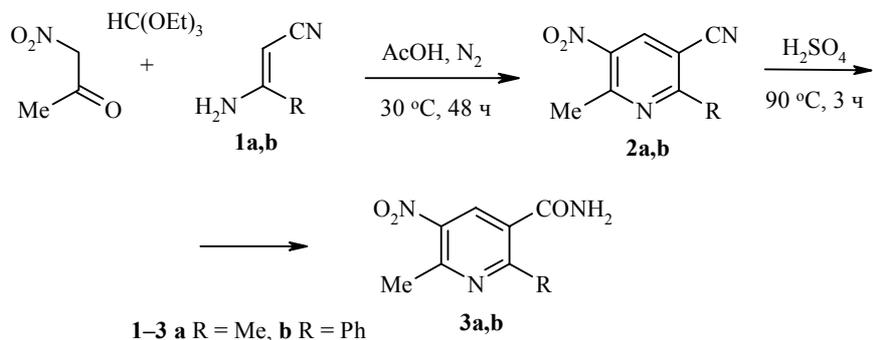
Ключевые слова: енамины, 5-нитро-1,4-дигидропиридины, нитропиридины, нитрилы 5-нитроникотиновой кислоты, 5-нитроникотинамиды.

Большинство замещённых никотинамидов, содержащих нитрогруппу в различных положениях ядра пиридина, проявляют антикокцидийную активность, являясь гетероциклическими аналогами кокцидина – эффективного средства против различных видов кокцидий, паразитирующих у птиц [2, 3]. Наибольшую антикокцидийную активность проявляют замещённые 2-нитро- и 5-нитроникотинамиды [4].

В настоящей работе описан синтез ранее неизвестных нитрилов 5-нитроникотиновой кислоты и 5-нитроникотинамидов.

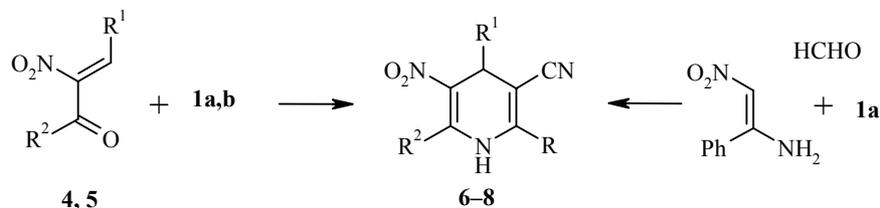
Для получения 5-нитро-3-цианопиридинов **2a,b** мы использовали *one-pot* циклоконденсацию нитроацетона, этилортоформиата и енаминов **1a,b**, описанную нами ранее [5].

При замене нитроацетона на нитроацетофенон его циклоконденсация с этилортоформиатом и 3-аминокротононитрилом **1a** не дает ожидаемый нитрил 2-метил-5-нитро-6-фенилникотиновой кислоты (**9c**), а приводит к



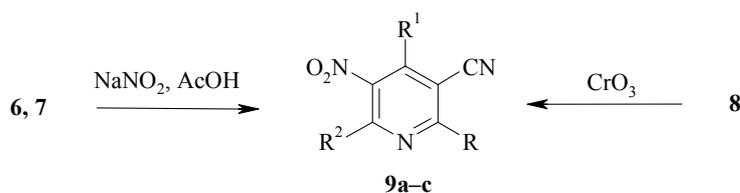
* Сообщение 7 см. [1].

полному осмолению реакционной смеси. В связи с этим нитропиридин **9c** был получен нами в две стадии по реакции Ганча – циклоконденсацией енамина нитроацетофенона, 3-аминокротонитрила и формальдегида с последующей ароматизацией 1,4-дигидронитропиридина **8**. Двухкомпонентным синтезом Ганча получены также несимметричные 1,4-дигидро-нитропиридины **6, 7** с арильным и гетарильным заместителем в положении 4 ядра пиридина.



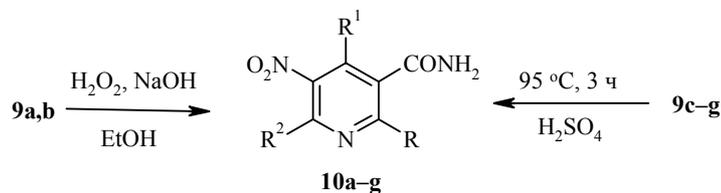
4 $R^1 = 2\text{-Fu}$, $R^2 = \text{Me}$; **5** $R^1 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Ph}$; **6** $R = \text{Ph}$, $R^1 = 2\text{-Fu}$, $R^2 = \text{Me}$;
7 $R = \text{Me}$, $R^1 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Ph}$; **8** $R = \text{Me}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$

Окислением дигидропиридинов **6, 7** нитритом натрия в уксусной кислоте синтезированы нитрилы 5-нитроникотиновой кислоты **9a,b**. Ароматизацию 1,4-дигидропиридина **8** проводили с использованием в качестве окислителя хромового ангидрида.



9 a $R = \text{Ph}$, $R^1 = 2\text{-Fu}$, $R^2 = \text{Me}$; **b** $R = \text{Me}$, $R^1 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Ph}$;
c $R = \text{Me}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$

Синтезы цианопиридинов **9d-g** и никотинамида **10d** описаны нами ранее [1, 6, 7]. Неполным гидролизом цианопиридинов **2a,b**, **9c-g** и **11** при нагревании в конц. H_2SO_4 получены замещенные амиды 5-нитроникотиновой кислоты **3a,b**, **10c-g** и **12**. Синтез амидов **10a,b** из нитрилов **9a,b**, содержащих в положении 4 ядра пиридина ацидофобный фурильный заместитель и способный к сульфированию при нагревании в серной кислоте 4-метоксифенильный заместитель, осуществлен по реакции Радзишевского.



9, 10 a $R = \text{Ph}$, $R^1 = 2\text{-Fu}$, $R^2 = \text{Me}$; **b-f** $R = \text{Me}$, **b** $R^1 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{Ph}$, **c** $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$; **d** $R^1 = R^2 = \text{Ph}$; **e** $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$; **f** $R^1 = R^2 = \text{H}$; **g** $R = \text{Ph}$, $R^1 = R^2 = \text{H}$

Спектральные характеристики синтезированных соединений

| Соединение | ИК спектр, ν , см^{-1} | Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)* |
|------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 3a | 1337, 1552 (NO_2), 1650, 1690 (CO), 3188, 3306, 3450 (CONH_2) | 2.64 (3H, c, 2- CH_3); 2.75 (3H, c, 6- CH_3); 7.78 (1H, c, CONH_2 - <i>cis</i>); 8.11 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>); 8.38 (1H, c, H-4) |
| 3b | 1327, 1556 (NO_2), 1601, 1660 (CO), 3193, 3307, 3375, 3438 (CONH_2) | 2.83 (3H, c, 6- CH_3); 7.46–7.51 (3H, м, C_6H_5); 7.71–7.77 (3H, м, C_6H_5 , CONH_2 - <i>cis</i>); 8.11 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>); 8.45 (1H, c, H-4) |
| 6 | 1320, 1485 (NO_2), 2210 (CN), 3420 (NH) | 2.59 (3H, c, 6- CH_3); 5.34 (1H, c, H-4); 6.33 (1H, д, $^3J_{3,4} = 3.2$, H-3 Fur); 6.37 (1H, д, д, $^3J_{4,3} = 3.2$, $^3J_{4,5} = 1.7$, H-4 Fur); 6.55 (1H, уш. c, NH); 7.36 (1H, д, д, $^3J_{5,4} = 1.7$, $^4J_{5,3} = 0.7$, H-5 Fur); 7.46–7.59 (5H, м, C_6H_5) |
| 7 | 1330, 1480 (NO_2), 2205 (CN), 3410 (NH) | 2.11 (3H, c, 2- CH_3); 3.79 (3H, c, OCH_3); 5.02 (1H, c, H-4); 6.08 (1H, уш. c, NH); 6.85–6.93 (2H, м, $J_{\text{AX}} = 8.8$, 4- C_6H_4 , AA'XX'); 7.26–7.33 (2H, м, $J_{\text{AX}} = 8.8$, 4- C_6H_4 , AA'XX'); 7.32–7.50 (5H, м, C_6H_5) |
| 8 | 1319, 1495 (NO_2), 2203 (CN), 3262 (NH) | 2.01 (3H, т, $^5J_{\text{C(4)-H, C(2)-CH}_3} = 1.1$, CH_3); 3.64 (2H, к, $^5J_{\text{C(4)-H, C(2)-CH}_3} = 1.1$, CH_2); 7.32–7.39 (2H, м, C_6H_5); 7.44–7.50 (3H, м, C_6H_5); 9.62 (1H, уш. c, NH) |
| 9a | 1360, 1550 (NO_2), 2230 (CN) | 2.72 (3H, c, 6- CH_3); 6.68 (1H, д, д, $^3J_{4,3} = 3.7$, $^3J_{4,5} = 1.7$, H-4 Fur); 7.52 (1H, д, $^3J_{3,4} = 3.7$, H-3 Fur); 7.54–7.61 (3H, м, C_6H_5); 7.69 (1H, д, $^3J_{5,4} = 1.7$, H-5 Fur); 7.86–7.93 (2H, м, C_6H_5) |
| 9b | 1360, 1550 (NO_2), 2230 (CN) | 2.95 (3H, c, 2- CH_3); 3.88 (3H, c, OCH_3); 7.02–7.08 (2H, м, $J_{\text{AX}} = 8.8$, 4- C_6H_4 , AA'XX'); 7.35–7.41 (2H, м, $J_{\text{AX}} = 8.8$, 4- C_6H_4 , AA'XX'); 7.48–7.55 (3H, м, C_6H_5); 7.63–7.69 (2H, м, C_6H_5) |
| 9c | 1347, 1547 (NO_2), 2227 (CN) | 2.93 (3H, c, CH_3); 7.46–7.63 (5H, м, C_6H_5); 8.37 (1H, c, H-4) |
| 10a | 1349, 1528 (NO_2), 1604, 1681 (CO), 3120, 3312 (CONH_2) | 2.58 (3H, c, 2- CH_3); 6.71 (1H, д, д, $^3J_{4,3} = 3.7$, $^3J_{4,5} = 1.7$, H-4 Fur); 7.05 (1H, д, д, $^3J_{3,4} = 3.7$, $^4J_{3,5} = 0.7$, H-3 Fur); 7.45–7.50 (3H, м, C_6H_5); 7.69 (1H, c, CONH_2 - <i>cis</i>); 7.70–7.75 (2H, м, C_6H_5); 7.95 (1H, д, д, $^3J_{5,4} = 1.7$, $^4J_{5,3} = 0.7$, H-5 Fur); 8.02 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>) |
| 10b | 1359, 1517 (NO_2), 1609, 1656 (CO), 3196, 3301, 3432 (CONH_2) | 2.63 (3H, c, 2- CH_3); 3.79 (3H, c, OCH_3); 6.98–7.03 (2H, м, $J_{\text{AX}} = 8.8$, 4- C_6H_4 , AA'XX'); 7.24–7.29 (2H, м, $J_{\text{AX}} = 8.8$, 4- C_6H_4 , AA'XX'); 7.50–7.54 (5H, м, C_6H_5); 7.62 (1H, c, CONH_2 - <i>cis</i>); 7.91 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>) |
| 10c | 1347, 1530 (NO_2), 1602, 1687 (CO), 3392, 3510 (CONH_2) | 2.70 (3H, c, CH_3); 7.47–7.56 (5H, м, C_6H_5); 7.85 (1H, c, CONH_2 - <i>cis</i>); 8.15 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>); 8.42 (1H, c, H-4) |
| 10e | 1347, 1525 (NO_2), 1660, 1698 (CO), 3178, 3375 (CONH_2) | 2.50 (3H, c, 2- CH_3); 2.55 (3H, c, 6- CH_3); 7.26–7.31 (2H, м, C_6H_5); 7.40–7.47 (3H, м, C_6H_5); 7.58 (1H, c, CONH_2 - <i>cis</i>); 7.87 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>) |
| 10g | 1346, 1533 (NO_2), 1604, 1674 (CO), 3161, 3363 (CONH_2) | 7.52–7.53 (3H, м, C_6H_5); 7.76–7.79 (2H, м, C_6H_5); 7.85 (1H, c, CONH_2 - <i>cis</i>); 8.21 (1H, c, CONH_2 - <i>trans</i>); 8.59 (1H, д, $^4J = 2.44$, H-4); 9.47 (1H, д, $^4J = 2.44$, H-6) |

В спектрах ЯМР ^1H нитроникотинамидов **3a,b**, **10a-g** и **13** сигналы *цис*- и *транс*-протонов амидной группы проявляются в виде уширенных синглетов равной интенсивности при 7.58–8.02 (H-*цис*) и 7.87–8.62 м. д. (H-*транс*).

Спектральные данные для впервые синтезированных соединений **3a,b**, **6-8**, **9a-c**, **10a-c,e,g**, **12** и **13** представлены в табл. 1, 2, данные элементного анализа – в экспериментальной части.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений **6**, **7**, **9a-c**, **10c**, **12**, **13** получены на приборе Specord IR-75 в CHCl_3 , соединений **3a,b**, **8**, **10a,b,e,g** – Infracum FT-801 (на приставке однократно нарушенного внутреннего отражения). Спектры ЯМР ^1H соединений **3a,b** и **10g** записаны на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС, соединений **6-8**, **9a-c**, **10a-c,e**, **12** и **13** – на Bruker AC-250 (250 МГц) с использованием растворителя в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры зарегистрированы на масс-спектрометре Agilent 5973N (энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура испарителя 230–250 °С). Элементный анализ выполнен на анализаторе Perkin-Elmer C, H, N-analyzer. Для колоночной хроматографии использовался силикагель марки Merck 60A, 0.060–0.200 мм. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

В работе использован 3-амино-2-бутенонитрил (**1a**) фирмы Fluka. 3-Амино-3-фенилакрилонитрил (**1b**) получен реакцией Торпа [8], 3-нитро-4-(2-фурил)бут-3-ен-2-он (**4**) – по методике работы [9], 3-(4-метоксифенил)-2-нитро-1-фенилпроп-2-ен-1-он (**5**) – по методике работы [10]. 2-Нитро-1-фенилэтиленамин был получен по методикам работ [11, 12]. 4,6-Диметил-5-нитро-2-хлороникотинонитрил (**11**) синтезирован по методике работы [13].

1,4-Дигидропиридины 6,7 (общая методика). Раствор 10 ммоль α,β -непредельного нитрокетона **4** или **5** и 10 ммоль соответствующего енамина **1** в 15 мл ледяной уксусной кислоты перемешивают 20 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Удаляя в вакууме растворитель, извлекают дополнительное количество продукта реакции.

6-Метил-5-нитро-2-фенил-4-(2-фурил)-1,4-дигидропиридин-3-карбонитрил (6). Выход 81%, т. пл. 202–204 °С. Найдено, %: С 66.25; Н 4.25; N 13.57. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 66.44; Н 4.26; N 13.67.

2-Метил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-карбонитрил (7). Выход 62%, т. пл. 166–167 °С. Найдено, %: С 68.97; Н 5.03; N 11.96. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.15; Н 4.93; N 12.10.

2-Метил-5-нитро-6-фенил-1,4-дигидропиридин-3-карбонитрил (8). К суспензии 1.97 г (12 ммоль) енамина нитроацетофенона и 0.98 г (12 ммоль) соединения **1a** в 2 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 1 мл 40% раствора формалина. Перемешивают 48 ч при комнатной температуре, затем образовавшееся масло выливают в воду и промывают 5% раствором Na_2CO_3 . Масло высушивают в вакууме и очищают колоночной хроматографией (элюент бензол–этилацетат, 9:1). Выход 30%, т. пл. 113–114 °С (этанол). Найдено, %: С 64.57; Н 4.67; N 17.31. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 64.72; Н 4.60; N 17.42.

Цианопиридины 9a,b (общая методика). К суспензии 10 ммоль соответствующего 1,4-дигидропиридина **6**, **7** в 25 мл ледяной уксусной кислоты при температуре 65–70 °С прибавляют при перемешивании по частям 15 ммоль NaNO_2 . После прибавления всего окислителя реакцию смесь

перемешивают

ещё 1 ч при этой же температуре, затем выливают в 100 мл смеси воды со льдом. Выпавшие кристаллы пиридинов **9с, h** отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из этанола.

6-Метил-5-нитро-2-фенил-4-(2-фурил)никотинонитрил (9а). Выход 75%, т. пл. 106–107 °С. Найдено, %: С 67.00; Н 3.69; N 13.95. $C_{17}H_{11}N_3O_3$. Вычислено, %: С 66.88; Н 3.63; N 13.76.

2-Метил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилникотинонитрил (9b). Выход 81%, т. пл. 179–180 °С. Найдено, %: С 69.35; Н 4.55; N 11.98. $C_{20}H_{15}N_3O_3$. Вычислено, %: С 69.56; Н 4.38; N 12.17.

2-Метил-5-нитро-6-фенилникотинонитрил (9с). К суспензии 2.41 г (10 ммоль) дигидропиридина **8** в 5 мл уксусной кислоты прибавляют при перемешивании 1.5 г (15 ммоль) CrO_3 в 12 мл воды при температуре не выше 30 °С. После прибавления CrO_3 реакционную смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают на лёд и нейтрализуют 25% водным раствором аммиака, выпавший осадок отфильтровывают. Выход 90%, т. пл. 89–90 °С (из петролейного эфира 40–70 °С). Найдено, %: С 65.20; Н 3.75; N 17.52. $C_{13}H_9N_3O_2$. Вычислено, %: С 65.27; Н 3.79; N 17.56.

Никотинамиды 10а, b по реакции Радзишевского (общая методика). К раствору 3 ммоль соответствующего никотинонитрила **9а, b** и 0.14 г (3.4 ммоль) NaOH в 23 мл этанола добавляют при комнатной температуре при перемешивании два раза по 3 мл 40% раствора H_2O_2 с интервалом в 1 ч. Реакционную смесь нагревают 24 ч при 55–60 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из этанола.

6-Метил-5-нитро-2-фенил-4-(2-фурил)никотинамид (10а). Выход 62%, т. пл. 258–259 °С (с разл.). Найдено, %: С 62.97; Н 4.06; N 12.82. $C_{17}H_{13}N_3O_4$. Вычислено, %: С 63.16; Н 4.05; N 13.00.

2-Метил-4-(4-метоксифенил)-5-нитро-6-фенилникотинамид (10b). Выход 83%, т. пл. 246–247 °С. Найдено, %: С 66.35; Н 4.66; N 11.57. $C_{20}H_{17}N_3O_4$. Вычислено, %: С 66.11; Н 4.72; N 11.56.

Никотинамиды 3а, b, 10с–g, 12 (общая методика). Раствор 15 ммоль соответствующего никотинонитрила **2а, b, 9с–g, 11** в 10 мл конц. H_2SO_4 нагревают 3 ч при 90–95 °С. Реакционную смесь охлаждают, выливают на лёд и нейтрализуют 25% водным раствором аммиака. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из этанола.

2,6-Диметил-5-нитроникотинамид (3а). Выход 68%, т. пл. 210–211 °С. Найдено, %: С 49.40; Н 4.62; N 21.10. $C_8H_9N_3O_3$. Вычислено, %: С 49.23; Н 4.65; N 21.53.

6-Метил-5-нитро-2-фенилникотинамид (3b). Выход 88%, т. пл. 196–197 °С. Найдено, %: С 60.10; Н 4.41; N 15.95. $C_{13}H_{11}N_3O_3$. Вычислено, %: С 60.70; Н 4.31; N 16.33.

2-Метил-5-нитро-6-фенилникотинамид (10с). Выход 95%, т. пл. 197–198 °С. Найдено, %: С 60.93; Н 4.29; N 16.13. $C_{13}H_{11}N_3O_3$. Вычислено, %: С 60.70; Н 4.31; N 16.33.

2,6-Диметил-5-нитро-4-фенилникотинамид (10е). Выход 89%, т. пл. 213–215 °С. Найдено, %: С 62.25; Н 5.02; N 15.66. $C_{14}H_{13}N_3O_3$. Вычислено, %: С 61.99; Н 4.83; N 15.49.

2-Метил-5-нитроникотинамид (10f). Выход 87%, т. пл. 190–191 °С (т. пл. 190–191 °С [14]).

5-Нитро-2-фенилникотинамид (10g). Выход 95%, т. пл. 214–215 °С. Найдено, %: С 59.02; Н 3.71; N 16.92. $C_{12}H_9N_3O_3$. Вычислено, %: С 59.26; Н 3.73; N 17.28.

4,6-Диметил-5-нитро-2-хлорникотинамид (12). Выход 79%, т. пл. 203–204 °С. Найдено, %: С 41.58; Н 3.48; N 18.20. $C_8H_8ClN_3O_3$. Вычислено, %: С 41.85; Н 3.51;

N 18.30.

4,6-Диметил-5-нитроникотинамид (13). К смеси 1 г (4.4 ммоль) амида **12** и 2 г (16.4 ммоль) бензойной кислоты, нагретой до 150 °С, добавляют при перемешивании 1.5 г (22.5 ммоль) по частям порошок электролитической меди ГОСТ 4960–75 ПМС-1 (ОАО "УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ"), перемешивают 15 мин, затем охлаждают при перемешивании, растворяют в этилацетате. Органический слой промывают раствором соды, затем водой, сушат MgSO₄, упаривают. Выход 55%, т. пл. 183–184 °С (из этанола). Найдено, %: С 49.20; Н 4.72; N 21.41. С₈H₉N₃O. Вычислено, %: С 49.23; Н 4.65; N 21.53.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00783).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. П. Сагитуллина, А. К. Гаркушенко, Е. О. Силина, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 1193 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 948 (2009)].
2. Y. Morisawa, M. Kataoka, N. Kitano, T. Matsuzawa, *J. Med. Chem.*, **20**, 129 (1977).
3. Y. Morisawa, M. Kataoka, N. Kitano, *J. Med. Chem.*, **20**, 483 (1977).
4. Y. Morisawa, *Med. Res. Rev.*, **2**, 63 (1982).
5. G. P. Sagitullina, A. K. Garkushenko, E. G. Atavin, R. S. Sagitullin, *Mendeleev Commun.*, **19**, 155 (2009).
6. Г. П. Сагитуллина, Л. В. Глиздинская, Г. В. Ситников, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 1518 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 1336 (2002)].
7. Г. П. Сагитуллина, Л. В. Глиздинская, Р. С. Сагитуллин, *ХГС*, 858 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 739 (2005)].
8. E. Nakr, J. Kuthan, V. Jehlička, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **32**, 4309 (1967).
9. В. М. Берестовицкая, Н. И. Абоскалова, Э. А. Ишмаева, С. В. Бахарева, Г. А. Беркова, Я. А. Верещагина, А. В. Фельгендлер, Г. Р. Фаттахова, *ЖОХ*, **71**, 2049 (2001).
10. Н. А. Соколов, И. Г. Тищенко, Н. В. Карпицкая, В. Г. Гринкевич, *Вестн. Белорус. гос. ун-та*, Сер. 2, № 3, 29 (1978).
11. Т. Tokumitsu, Т. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **50**, 1547 (1985).
12. Н. А. Соколов, И. Г. Тищенко, Т. П. Кошарная, *Вестн. Белорусского ун-та*, Сер. 2, № 2, 71 (1984).
13. J. P. Wibaut, J. H. Unlenbroek, E. C. Kooijman, D. K. Kettenes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **79**, 481 (1960).
14. Y. Morisawa, M. Kataoka, N. Kitano, T. Matsuzawa, *J. Med. Chem.*, **20**, 129 (1977).

Омский государственный университет
им. Ф. М. Достоевского,
кафедра органической химии,
Омск 644077, Россия
e-mail: Sagitullina@orgchem.univer.omsk.su

Поступило 06.07.2009