

П. А. Рамазанова, А. В. Тараканова, М. В. Вагабов^а,
В. В. Литвинова, А. В. Анисимов

РЕАКЦИИ 2-АЛЛИЛТИОБЕНЗИМИДАЗОЛА, -ОКСАЗОЛА
И -ТИАЗОЛА И ИЗОМЕРНЫХ ТИОНОВ
С ДИХЛОРКАРБЕНОМ

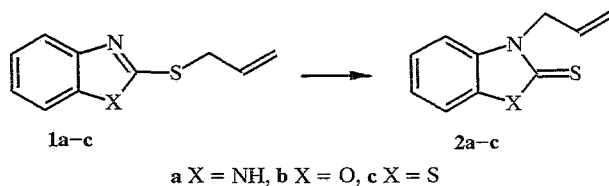
Исследованы реакции 2-аллилтиобензимидазола, -оксазола и -тиазола и образующихся из них при нагревании тионов с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа.

Ключевые слова: бензоксазол, бензимидазол, бензтиазол, дихлоркарбен, тионы, перегруппировка.

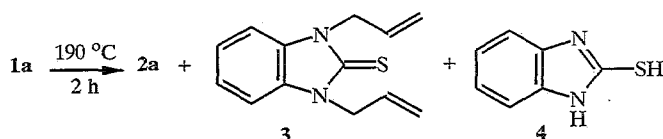
Производные бензимидазолов и их кислородных и сернистых аналогов обладают широким спектром биологического действия [1—5]. Вопросы синтеза и перегруппировок алкилтио- и аллилтиозамещенных бензтиазолов, -оксазолов и -имидазолов освещались в работах [6—8].

Установлено, что аллильные сульфиды при нагревании превращаются в изомерные им тионы [7].

Изучение термических превращений аллильных сульфидов 1a—c показало, что, как и обнаружили авторы указанной работы, для 2-аллилбензоксазола 1b и 2-аллилтиобензтиазола 1c единственными продуктами, полученными их нагреванием до 200 °С, являются изомерные тионы 2b,c, выход которых достигал 60%. Их образование является результатом согласованного 3,3-сигматронного сдвига.



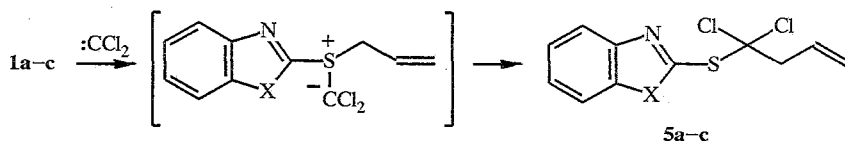
Несколько иначе проходят изомерные превращения 2-аллилтиобензимидазола 1a — при его нагревании в течение 2 ч при 190 °С образуется смесь N-аллилбензимидазолин-2-тиона (2a), N,N'-диаллилбензимидазолин-2-тиона (3) и 2-меркаптобензимидазола (4):



Сложный состав продуктов реакции обусловлен тем, что наряду с 3,3-сигматронной перегруппировкой исходного сульфида 1a в изомерный тион 2a происходит диспропорционирование, что может быть вызвано сигматронным сдвигом по несогласованному механизму с межмолекулярным переносом аллильной группы, а также наличием в сульфиде 1a реакционноспособного атома водорода при атоме азота, который замещается на аллильную группу в ходе реакции. Подобный процесс переаллилирования отмечался при перегруппировке аллилтиенилсульфидов [9].

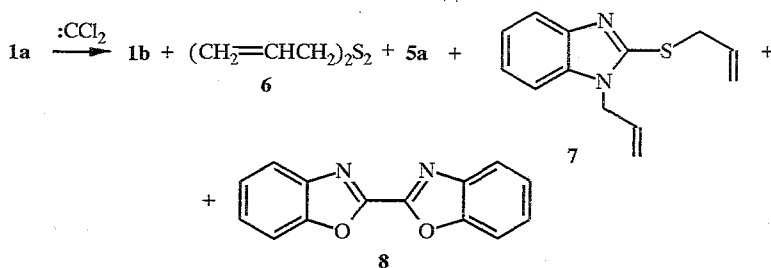
Наличие в молекулах сульфидов 1a—с аллилтио группы предоставляет возможность для дальнейшей химической модификации этих соединений взаимодействием с электрофильными реагентами. В качестве такового использовали дихлоркарбен, генерирование которого в двухфазной системе является удобным синтетическим приемом для введения хлорсодержащих фрагментов в органическую молекулу.

Взаимодействие с дихлоркарбеном каждого аллилтиопроизводного 1a—с имеет свои особенности. При этом все три сульфида образуют вещества, отвечающие присоединению фрагмента :CCl₂ к исходным молекулам. Учитывая, что для аллильных сульфидов при их реакциях с :CCl₂ происходит его внедрение по связи C—S, можно предложить следующую схему образования дихлорсульфидов 5a—с, включающую первоначальное образование ильда с последующей его 2,3-сигматропной перегруппировкой:



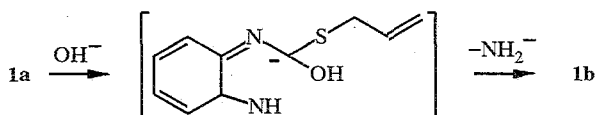
Выходы таких дихлорсульфидов не превышали 2%. Для масс-спектров сульфидов 5a—с характерно наличие пиков ионов M, M+2 и M+4 в соотношениях 100 : 66 : 10, что соответствует присутствию в их молекулах двух атомов хлора. Наличие в спектрах пиков ионов с массами M-35, M-71 также свидетельствует о вхождении фрагмента :CCl₂ в их молекулы.

Взаимодействие сульфида 1a с дихлоркарбеном происходит в нескольких направлениях: а) внедрение дихлоркарбена по связи S—C как результат начального образования S-ильда с последующей его 1,3-сигматропной перегруппировкой в 2-(1,1-дихлорбут-3-енилтио)бензимидазол (5a); б) замена в имидазольном кольце группы NH на кислород с образованием 2-аллилтиобензоксазола (1b) и его диспропорционирование в диаллилдисульфид 6 и 2-аллилтиобензоксазол (8); в) аллилирование по атому азота с образованием 1-аллил-2-аллилтиобензимидазола (7):

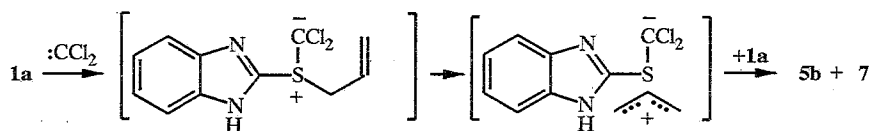


Соединения 5, 7 и 8 получены в виде трудноразделимой смеси с соотношением 3 : 1 : 4, поэтому вывод о предполагаемом строении соединений сделан на основе данных хромато-масс-спектрометрии. Для масс-спектра каждого из этих трех веществ характерно наличие интенсивных пиков молекулярных ионов, а имеющиеся в спектре пики осколочных ионов дают основание предположить именно такие структуры.

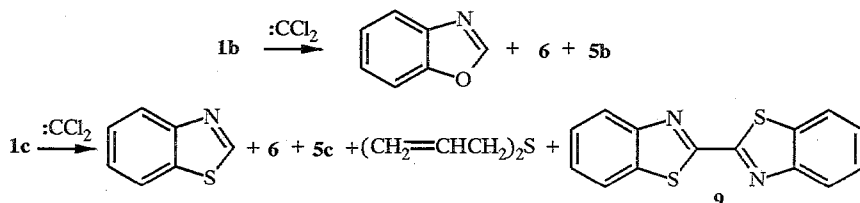
Особенно интересным представляется образование 2-аллилтиобензоксазола (1b), которое можно представить как результат раскрытия имидазольного кольца в щелочной среде и замещение фрагмента NH на оксигруппу с последующей циклизацией:



Появление в реакционной смеси диаллилдисульфида **6** и 2,2'-би(бензоксазола) (**8**) связано с диспропорционированием сульфида **1a**, которое может происходить через промежуточное образование радикальных частиц. Образование сульфида **7** является следствием межмолекулярного переноса аллильной группы при 2,3-сигматропной перегруппировке промежуточного ильда:

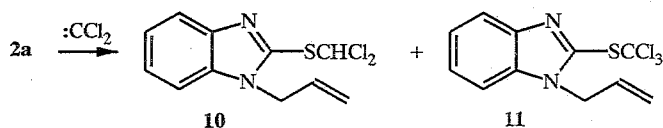


Реакция сульфида **1b** с дихлоркарбеном приводит к образованию смеси бензоксазола (37%) и диаллилдисульфида **6** (21%), а при реакции сульфида **1c** кроме бензтиазола (24%) и диаллилдисульфида (15%) в смеси были обнаружены диаллилсульфид (15%) и димер бензтиазола (**9**) (<1%).

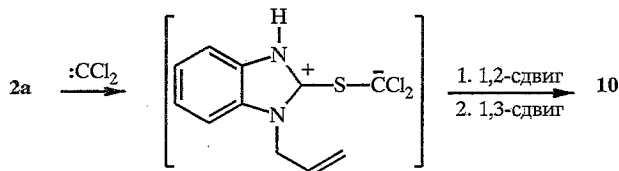


Такой состав продуктов реакции сульфидов **1b,c** в данной реакции указывает на возможность нуклеофильного расщепления связи C=S в щелочной среде с последующим диспропорционированием радикальных частиц, подтверждением чего служит наличие в реакционной смеси димера **9**.

Взаимодействие тионов **2a**—с с дихлоркарбеном зависит от присутствующего в азольном фрагменте второго гетероатома. Так, для тиона **2b** даже после 40 ч нагревания при 45—50 °С не наблюдалось видимых изменений исходного соединения и лишь методом хромато-масс-спектрометрии удалось обнаружить присутствие в реакционной смеси в количестве 1% вещества с молекулярной массой 273, что соответствует присоединению одной молекулы дихлоркарбена к тиону **2b**. В случае тиона **2a** в результате присоединения дихлоркарбена по группе C=S образуются сульфиды **10** и **11**, содержащие дихлорметильную и трихлорметильную группы:

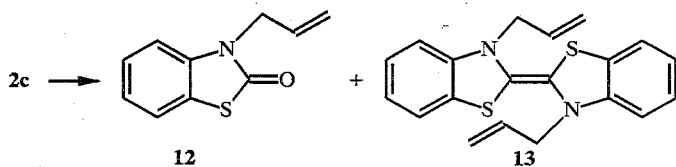


Образование сульфида **10** можно представить как результат начального образования ильда и двух последующих в нем 1,2- и 1,3-гидридных сдвигов:

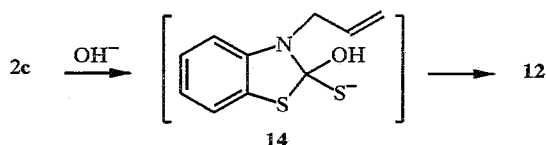


В пользу этой схемы свидетельствует значительная «рыхлость» связи C=S, образованной перекрыванием 2p-орбиталей атома углерода с 3p-орбиталями атома серы. В данной реакции тион **2a** выступает как нуклеофильный агент, а дихлоркарбен — как электрофильный. Появление трихлорметильного производного **11** можно представить уже как результат нуклеофильной атаки аниона CCl_3^- по тионной группе тиона **2a**.

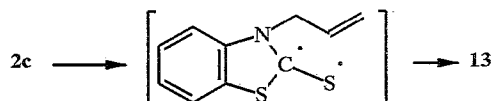
При взаимодействии тиона **2с** с дихлоркарбеном образуются N-аллилбензтиазолон (**12**) и 2,2'-би(3-аллилбензтиазолиниден) (**13**):



Образование тиазолона **12** является результатом нуклеофильной атаки гидроксил-иона по связи C=S с последующим элиминированием аниона SH⁻, что характерно для превращений тионов в присутствии нуклеофилов [10]:



Образование димера **13** вызвано диспропорционированием радикального интермедиата, возникающего из тиона **2с** при нагревании в присутствии щелочи, как это имеет место для диалкилтионов [10]:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектрометрический анализ проведен на приборе Hewlett-Packard HP 5972 в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ с капиллярной колонкой HP Ultra 1, $l = 17.5$ м, $d = 0.17$ мм, в изометрическом режиме при 70 °С и в режиме программирования температуры от 70° до 300 °С, скорость нагрева 16°С/мин, газ-носитель гелий. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H, ¹³C — на спектрометре Varian VXR-400 и DPX-300 с использованием 25% растворов образцов в CDCl₃. Внутренний стандарт ТМС. Точность определения химических сдвигов 0.01 м. д., КССВ 0.5 Гц. Для анализа методом ТСХ использовали пластины Silufol UV-254, а для разделения продуктов реакций — колонки с силикагелем 60 (0.063—0.200 мм) фирмы Мегск.

2-Аллилтиобензимидазолы (**1а—с**) получают по модифицированной методике [7]. Т. пл. и спектральные характеристики (ЯМР ¹H, ¹³C) соединений **1а—с** идентичны литературным данным [11—13].

Термическую перегруппировку 2-аллилтиобензимидазолов (**1а—с**) проводят нагреванием в ампулах, предварительно инертным газом, при 200 °С, загрузка 1—4 г вещества. После охлаждения твердый остаток растворяют в CCl₄ (для **1а**) или бензоле (для **1б,с**) и выделяют продукты реакции хроматографированием на силикагеле. Время нагрева и элюенты для хроматографии подбирают отдельно для каждого соединения.

Термическая перегруппировка соединения **1а**. Нагревают 2 ч. Элюент CCl₄—гексан—эфир, 43 : 47 : 10. Выделяют три соединения: 1 г (25%) 3-аллилбензимидазолин-2-тиона (**2а**), 0.8 г (16%) 1,3-диаллилбензимидазолин-2-тиона (**3**) и 1 г (28%) 2-меркаптобензимидазола (**4**).

3-Аллилтиобензимидазолин-2-тион (**2а**). Белое кристаллическое вещество, т. пл. 110—112 °С. ИК спектр: 1370—1480 см⁻¹ (C=S). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 190 (M⁺, 64), 175(100), 157(27), 149(11), 130(11), 122(21), 77(9), 39(13). Спектр ЯМР ¹H идентичен литературным данным [8, 11]. Спектр ЯМР ¹³C: 132.66, 130.84, 130.51, 123.42, 123.42, 122.89, 118.27, 110.11, 109.68 (C(4)—C(5) и -CH=CH₂), 168.27 (C=S), 46.50 м. д. (NCH₂). Найдено, %: С 63.55; Н 5.61; N 14.31; S 14.69. C₁₀H₁₀N₂S. Вычислено, %: С 63.12; Н 5.30; N 14.73; S 16.85.

1,3-Диаллилбензимидазолин-2-тион (3). Т. пл. 73—75 °С. ИК спектр: 1370 см⁻¹ (C=S). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 230 (M⁺, 53), 215 (100), 197 (8), 174 (16), 130 (15), 103 (10), 51 (10), 39 (15). Спектр ЯМР ¹H: 5.03 (4H, д.т., *J* = 5.44; 1.65 Гц, NCH₂); 5.19 (2H, д. д. д., *J* = 17.14; 1.61 Гц; =CH (*транс*) H (*цис*)); 5.26 (2H, д. д. д., *J* = 10.31; 1.37 Гц, =CH (*транс*) H (*цис*)); 5.46 (2H, м, *J* = 17.14; 10.31; 5.44 Гц; CH); 7.16—7.24 м. д. (4H, м, H аром.). Спектр ЯМР ¹³C: 131.91, 131.07, 122.94, 118.08, 109.49 (C(4)—C(5) и —CH=CH₂), 169.64 (C=S); 47.25 м. д. (CH₂). Найдено, %: C 68.51; H 6.57; N 11.14; S 13.93. C₁₃H₁₄N₂S. Вычислено, %: C 67.79; H 6.13; N 12.17; S 13.92.

3-Аллилбензоксазолин-2-тион (2b). Нагревают 6 ч. Элюент гексан—бензол, 1 : 3. Получают 0.6 г (60 %) тиона. Т. пл. 90—92 °С и спектр ЯМР ¹H идентичны литературным данным [7]. ИК спектр: 1390 см⁻¹ (C=S). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 191 (M⁺, 69), 176 (100), 122 (73), 77 (14), 63 (17), 41 (16), 39 (23).

3-Аллилбензтиазолин-2-тион (2c). Нагревают 4 ч. Элюент гексан—бензол, 1 : 3. Получают 0.6 г (60 %) тиона. Т. пл. и спектральные характеристики (ИК, ЯМР ¹H, ¹³C) идентичны литературным данным [14]. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 207 (M⁺, 33), 192 (100), 174 (12), 108 (17), 69 (9), 39 (12).

Реакции сульфидов **1а**—с и тионов **2а**—с с дихлоркарбеном. Смесь 0.01 моль сульфида (тиона) и ТБАБ в 10 мл СНCl₃ перемешивают при комнатной температуре 10 мин, добавляют 0.02 моль 50% раствора NaOH и перемешивают при 45—55 °С (продолжительность перемешивания различна для каждого сульфида и тиона). Контроль реакции проводят методом ТСХ через каждый час. После окончания реакции добавляют 25 мл воды, отделяют органический слой, водный экстрагируют эфиром. Органический слой и эфирный экстракт промывают отдельно 0,1 н. раствором HCl (3 × 25 мл) и 10% раствором NaHCO₃ до нейтральной реакции, сушат MgSO₄. Растворитель отгоняют, остатки объединяют и продукты реакции выделяют хроматографированием на силикагеле.

Реакция сульфида **1а** с дихлоркарбеном. Время перемешивания 18 ч, элюент гексан—бензол, 1 : 3. Получают 0.1 г (5%) 2-аллилтиобензоксазола **1b**, 0.7 г (37%) диаллилдисульфида **6** и 0.9 г смеси 1-аллил-2-аллиллиобензимидазола (**7**), 2,2'-би(бензоксазола) (**8**) и 2-(1,1-дихлорбут-3-енилтио)бензимидазола (**5а**), 4 : 1 : 3 (по данным хромато-масс-спектрометрии).

2-(1,1-Дихлорбут-3-енилтио)бензимидазол (5а). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 272 (M⁺, 41), 237 (63), 201 (25), 189 (100), 161 (72), 134 (43), 130 (53), 102 (20), 90 (32), 63 (15), 41 (23).

1-Аллил-2-аллиллиобензимидазол (7). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 230 (M⁺, 40), 215 (100), 189 (20), 175 (15), 156 (31), 130 (35), 90 (15), 77 (15), 39 (25).

2,2'-Би(бензоксазол) (8). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 236 (M⁺, 42), 221 (100), 169 (18), 160 (9), 137 (42), 111 (14), 102 (27), 75 (23), 51 (9), 39 (36).

Реакция сульфида **1b** с дихлоркарбеном. Время перемешивания 25 ч, элюент гексан—бензол, 1 : 3. Получают 0.7 г (37%) бензоксазола и 0.4 г (21%) диаллилдисульфида.

2-(1,1-Дихлорбут-3-енилтио)бензоксазол (5). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 271 (M⁺, 18), 236 (100), 204 (30), 151 (45), 121 (9), 85 (30), 63 (16), 50 (22).

Бензоксазол. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 119 (M⁺, 100), 91 (59), 63 (52), 62 (18), 52 (7).

Реакция сульфида **1с** с дихлоркарбеном. Время перемешивания 25 ч, элюент гексан—бензол, 2 : 1. Получают 0.5 г (24%) диаллилдисульфида **6**, 0.3 г (15%) диаллилсульфида и 0.5 г (24%) бензтиазола, содержащего, по данным хромато-масс-спектрометрии, 2% 2,2'-би(бензтиазола) **9**.

2-(1,1-Дихлорбут-3-енилтио)бензтиазол (5с). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 289 (M⁺, 20), 254 (21), 218 (11), 192 (88), 167 (100), 136 (12), 122 (20), 108 (47), 87 (39), 51 (30).

2,2'-Би(бензтиазол) (9). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 268 (M⁺, 100), 149 (20), 134 (8), 108 (17), 82 (9), 69 (17).

Реакция тиона **2а** с дихлоркарбеном. Время перемешивания 20 ч, элюент CCl₄—гексан—эфир, 43 : 47 : 10. Получают 0.25 г (25%) 1-аллил-2-дихлорметилтиобензимидазола (**10**) и 0.62 г (60%) 1-аллил-2-трихлорметилтиобензимидазола (**11**).

1-Аллил-2-дихлорметилтиобензимидазол (10). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 276 (M+4⁺, 8), 274 (M+2⁺, 40), 272 (M⁺, 64), 257 (100), 237 (35), 201 (28), 189 (16), 161 (95), 134 (49), 129 (16), 90 (25), 75 (19), 63 (11), 41 (40). Спектр ЯМР ¹H: 7.41 (4H, м, H аром.); 5.86 (1H, м, —CH—); 5.30; 5.25 (2H, м, =CH₂); 4.93 м. д. (2H, м, —CH₂).

1-Аллил-2-трихлорметилтиобензимидазол (11). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 310 (M+4⁺, 4), 308 (M+2⁺, 13), 306 (M⁺, 12), 271 (7), 189 (100), 156 (16), 130 (21), 77 (15), 41 (55). Спектр ЯМР ¹H: 7.41 (4H, м, H аром.); 5.26 (1H, д. д. т., *J* = 10.37; 1.63; 0.74 Гц; =CH₂ (*транс*)); 5.25 (1H, м, —CH—); 5.12 (2H, м, —CH₂—); 5.07 м. д. (1H, д. д. т., *J* = 17.10; 1.78; 0.72 Гц; =CH₂ (*цис*)). Спектр ЯМР ¹³C:

156.27 (C₍₁₎), 143.60 (C₍₅₎), 138.47 (C₍₄₎), 131.72 (-CH=), 125.13, 123.48, 121.51, 118.17, 111.26 (C₍₆₎), (C₍₇₎), (C₍₈₎), (C₍₉₎), (=CH₂); 47.58 м. д. (-CH₂). Найдено, %: С 44.80; Н 3.10; Cl 30.28; N 8.88; S 8.72. C₁₁H₉Cl₃N₂S. Вычислено, %: С 43.13; Н 2.94, Cl 34.31; N 9.15; S 10.45.

Реакция тиона 2b с дихлоркарбеном. Время перемешивания 40 ч. Контроль реакции с помощью ТСХ с разными системами растворителей не показал других продуктов реакции, в реакционной смеси, по данным хромато-масс-спектрокопии, находился продукт реакции тиона 2b с дихлоркарбеном — дихлорсульфид 5b в количестве менее 1%.

Реакция тиона 2c с дихлоркарбеном. Время перемешивания 5 ч, элюент гексан—бензол, 1 : 3. Получают 0.6 г (29%) N-аллилбензтиазолона (12) и 0,2 г (10%) 2,2'-би(3-аллилбензтиазолинилидена) (13).

N-Аллилбензтиазолон (12). ИК спектр: 1680 см⁻¹ (C=O). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 191 (M⁺, 100), 176 (6), 162 (49), 150 (48), 148 (27), 136 (37), 122 (24), 106 (24), 95 (13), 78 (16), 69 (32), 63 (13), 41 (65), 39 (72). Спектр ЯМР ¹H: 7.37—7.00 (4H, м, H аром.); 5.88 (1H, м, -CH=); 5.24 (2H, м, =CH₂); 4.58 м. д. (2H, д. т, J = 5.22; 1.66 Гц, -CH₂-). Спектр ЯМР ¹³C: 169,69 (C₍₂₎), 136.88 (C₍₄₎), 130.62 (-CH=), 128.26 (C₍₅₎), 126.21 (C₍₆₎), 123.09 (C₍₈₎), 122.51 (C₍₇₎), 117.95 (=CH₂), 111.04 (C₍₉₎), 44.77 м. д. (-CH₂-). Найдено, %: С 62.74; Н 4.68; N 7.30; S 17.12. C₁₀H₉NOS. Вычислено, %: С 62.80; Н 4.74; N 7.33; S 16.77.

2,2'-Би(3-аллилбензтиазолинилиден) (13). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 350 (M⁺, 1), 309 (100), 268 (49), 174 (8), 108 (13), 69 (9), 41 (47), 39 (25). Спектр ЯМР ¹H: 3.39 (2H, д. д. д, J = 13.42; 5.25; 1.50 Гц; -NCH₂); 3.86 (AB); 5.14 (2H, д. д. д. д, J = 10.33; 10.02; 1.64; 1.34 Гц; =CH₂); 5.26 (2H, д. д. д. д, J = 17.7; 16.35; 1.64; 1.34 Гц; =CH₂); 5.77 (1H, м, J = 17.17; 10.39; 5.25; -CH=); 5.99 (1H, м, J = 17.38; 10.02; 5.62 Гц; -CH=); H аром. 6.39 (1H, д. д, J = 7.02 Гц); 6.48 (1H, т. д, J = 7.58; 1.25 Гц); 6.72 (1H, т. д, J = 7.49; 1.06 Гц); 7.04 (1H, д. д, J = 7.53; 1.29 Гц); 7.36 (1H, т. д, J = 7.72; 1.14 Гц); 7.46 (1H, т. д, J = 7.23; 1.26 Гц); 7.82 (1H, д. д, J = 7.37; 1.63 Гц); 7.98 м. д. (1H, д. д, J = 8.19; 1.60 Гц). Спектр ЯМР ¹³C: 146.18 (C=C), 145.83 (C_(4,4')), 134—107 (C аром. -CH=, =CH₂), 47.29 м. д. (-CH₂). Найдено, %: С 68.37; Н 5.08. C₂₀H₁₈N₂S₂. Вычислено, %: С 68.57; Н 5.14.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Herdan, L. Crisan, S. Balu, M. Luca, G. Iordache, Pat. 90456 Rom.; *Chem. Abstr.* 108, 150474 (1988).
2. K. Aikawa, K. Aoki, Pat. 07.228.530 Japan; *C. A.*, 124, 784п (1995).
3. P. Osei-Gyimah, S. E. Sherba, Пат. 5091399 США; *РЖХим.*, 10, 0287П (1993).
4. С. Окабэ, М. Сато, Т. Ямакава, Ю. Хомура, М. Хаяси, Заявка 3223260 Япония; *РЖХим.*, 18, 18042П (1993).
5. Я. Е. Гуцу, А. С. Паскал, Г. И. Жуңжегу, А. с. 1574601 СССР; *РЖХим.*, 23, 230397 (1990).
6. D. B. Saxena, R. K. Khajria, O. P. Suri, *J. Heterocycl. Chem.*, 19, 681 (1982).
7. T. Takahashi, A. Kaji, T. Hayami, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 51, 163 (1973).
8. T. R. Lee, K. Kim, *J. Heterocycl. Chem.*, 26, 747 (1989).
9. А. В. Анисимов, В. Ф. Ионова, Е. А. Викторова, *ХГС*, № 2, 186 (1978).
10. *Химия органических соединений серы. Общие вопросы*, под ред. Л. И. Беленького, Химия, М., 556 (1988).
11. O. P. Suri, R. K. Khayuria, D. B. Saxena, N. S. Rawat, C. K. Atal, *J. Heterocycl. Chem.*, 20, 813 (1983).
12. Д. Г. Кит, И. М. Миронова, В. В. Абдин, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 36, 67 (1994).
13. C. Goux, P. Lhoste, D. Sinou, *Tetrahedron*, 50, 10321 (1994).
14. Takeniko Nishio, Yo-ichi Mori, Akira Hosomi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, N 18, 2197 (1993).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: anis@petrol.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 18.10.99

^a Дагестанский политехнический институт,
Махачкала 367000, Россия