

И. В. Украинец, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, Н. Л. Березнякова

4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

107*. О РЕАКЦИИ ТРИЭТИЛМЕТАНТРИКАРБОКСИЛАТА
С ИНДОЛИНОМ

Первой стадией реакции триэтилметантрикарбоксилата с индолином является образование диэтилового эфира 2-(индолин-1-карбонил)малоновой кислоты, который далее в зависимости от выбранных условий может быть превращен в этиловый эфир 2-(индолин-1-карбонил)-3-(индолин-1-ил)-3-оксопропионовой кислоты, метантри-N-(индолин-1-ил)карбоксамид, этиловый эфир или (индолин-1-ил)амид 1-гидрокси-3-оксо-5,6-дигидро-3Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбоновой кислоты.

Ключевые слова: амиды 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот, гетероциклические производные трикарбонилметана, этиловые эфиры, РСА, термолиз.

Конденсация N-замещенных анилинов с двойным или тройным избытком триэтилового эфира метантрикарбоновой кислоты нашла применение в качестве одного из вариантов синтеза этиловых эфиров 1-замещенных 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот [2, 3]. На примере индолина [4] и дифениламина [5] нами было показано, что данная реакция может быть достаточно эффективно осуществлена и при эквимолярном соотношении реагентов, а полученные 4-гидрокси-2-оксо-3-этоксикарбонилхинолины лучше выделять и очищать в виде соответствующих водорастворимых 4-О-натриевых солей.

При многократном воспроизведении описанной методики с индолином 1 было замечено, что иногда после обработки реакционной смеси водным раствором Na_2CO_3 часть полученного продукта реакции остается нерастворенной. Первоначальное предположение о том, что выделенное вещество является побочным ациклическим метантри-N-(индолин-1-ил)карбоксамидом не оправдалось, поскольку в его спектре ЯМР ^1H четко определяются две (судя по интегральной интенсивности сигналов) этоксигруппы. После перекристаллизации из эфира удалось получить монокристаллы, РСА которых дал однозначный ответ – исследуемый образец представляет собой диэтиловый эфир 2-(индолин-1-карбонил)-малоновой кислоты (2). Индолиновый фрагмент этого соединения плоский с точностью 0.01 Å (рис. 1). Карбонильная группа $\text{C}_{(9)}\text{--O}_{(1)}$ компланарна плоскости бицикла (торсионный угол $\text{C}_{(1)}\text{--N}_{(1)}\text{--C}_{(9)}\text{--O}_{(1)}$ 2.9(4)°, несмотря на укороченный внутримолекулярный контакт $\text{O}_{(1)}\dots\text{C}_{(2)}$ 2.88 Å

* Сообщение 106 см. [1].

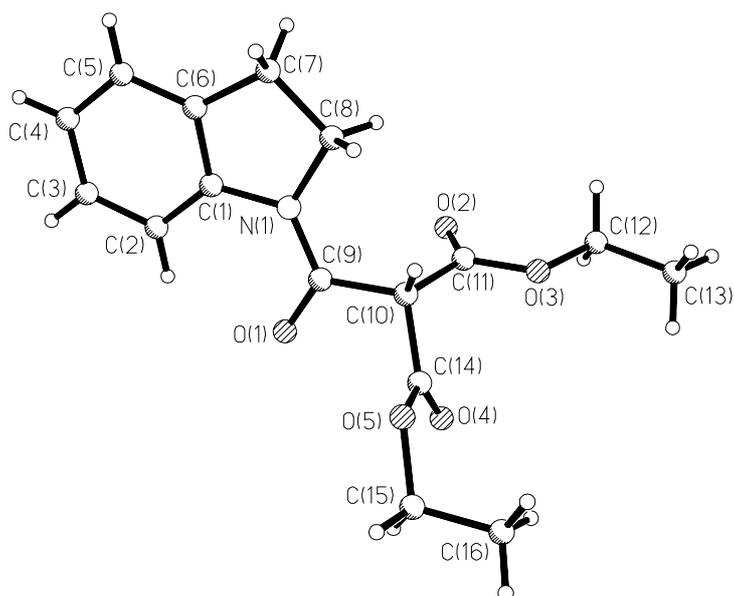


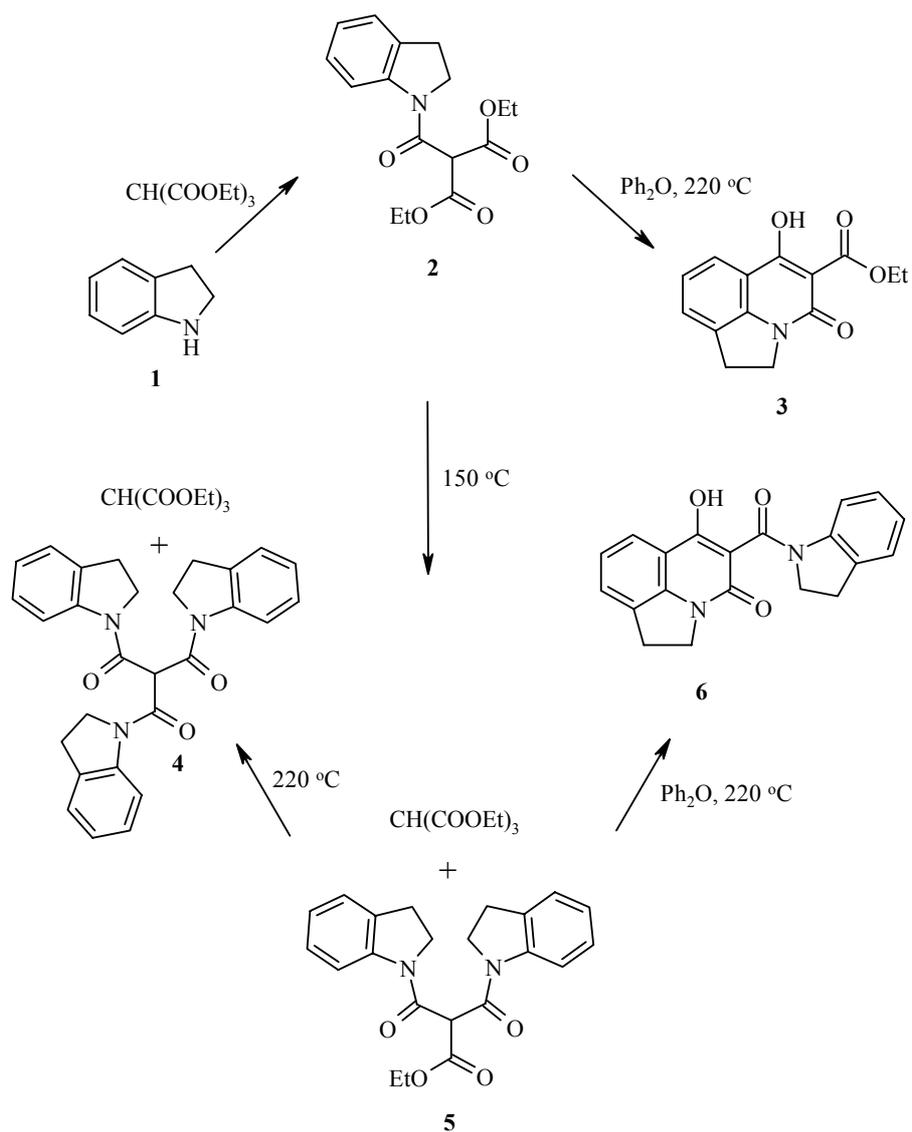
Рис. 1. Строение молекулы диэфира **2** с нумерацией атомов

(сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 3.00 \AA [6]), $O_{(1)} \dots H_{(2)}$ 2.34 \AA . Сложноэфирные заместители при атоме $C_{(10)}$ находятся в конформации, близкой к *sc* и *ap* относительно связи $N_{(1)}-C_{(9)}$ (торсионные углы $N_{(1)}-C_{(9)}-C_{(10)}-C_{(11)}$ $-77.9(3)^\circ$, $N_{(1)}-C_{(9)}-C_{(10)}-O_{(14)}$ $161.7(2)^\circ$). Такая ориентация заместителей, вероятно, обусловлена наличием укороченных внутримолекулярных контактов $H_{(10)} \dots C_{(8)}$ 2.63 \AA , $H_{(10)} \dots H_{(8b)}$ 2.21 \AA , $H_{(8b)} \dots C_{(10)}$ 2.79 \AA . Вследствие этого наблюдается удлинение связей $C_{(9)}-C_{(10)}$ 1.527 \AA по сравнению с их средним значением 1.511 \AA [7]. Карбонильные группы сложноэфирных заместителей также имеют разную конформацию относительно связи $C_{(9)}-C_{(10)}$ (торсионные углы $C_{(9)}-C_{(10)}-C_{(11)}-O_{(2)}$ $-2.3(3)^\circ$, $C_{(9)}-C_{(10)}-C_{(14)}-O_{(4)}$ $90.0(3)^\circ$). Атом $C_{(13)}$ находится в *ap*-конформации относительно связи $C_{(11)}-O_{(3)}$ (торсионный угол $C_{(11)}-O_{(3)}-C_{(12)}-C_{(13)}$ $-171.2(2)^\circ$), а связь $C_{(15)}-C_{(16)}$ расположена практически перпендикулярно связи $C_{(14)}-O_{(5)}$ (торсионный угол $C_{(14)}-O_{(5)}-C_{(15)}-C_{(16)}$ $81.9(3)^\circ$).

Полученный результат несомненно свидетельствует о том, что первой стадией реакции триэтилметантрикарбоксилата с индолином **1** является образование моноамида **2**, внутримолекулярная циклизация которого должна приводить к целевому этиловому эфиру 1-гидрокси-3-оксо-5,6-дигидро-3H-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбоновой кислоты (**3**), тогда как взаимодействие с непрореагировавшим индолином – к побочному метантри-N-(индолин-1-ил)карбоксамиду (**4**). Тем не менее, как оказалось, в условиях исследуемой реакции возможен и другой путь формирования триамида **4**. Так, простое нагревание хроматографически чистого диэфира **2** вызывает его превращение в этиловый эфир 2-(индолин-1-карбонил)-3-(индолин-1-ил)-3-оксопропионовой кислоты (**5**), который, в свою очередь, аналогичным образом можно трансформировать в триамид **4**. В обоих

случаях химические преобразования сопровождаются выделением свободного триэтилметантрикарбоксилата, который легко обнаруживается методом ТСХ.

С целью определения термодинамических характеристик эфиров **2** и **5**, изучения их реакционной способности и термической устойчивости нами проведены дериватографические исследования указанных соединений в условиях сухого нагрева. Результаты проведенных экспериментов показывают, что по термическому поведению эфиры **2** и **5** весьма схожи (рис. 2).



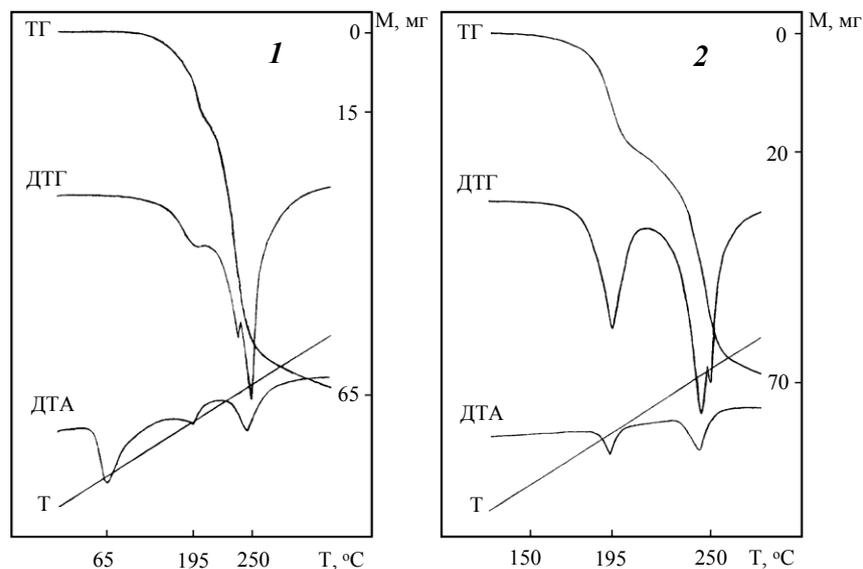


Рис. 2. Дериватограммы эфиров **2** (1) и **5** (2): Т – кривая термического анализа, ДТА – кривая дифференциальнотермического анализа, ТГ – термогравиметрическая кривая, ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая. Навески 100 мг

Эндотермические пики с минимумами при 65 и 195 °С на кривых ДТА, по-видимому, вызваны процессами плавления образцов эфиров **2** и **5**, соответственно, хотя эти показатели несколько ниже температур плавления указанных веществ, определенных в капилляре (см. экспериментальную часть). На дериватограмме эфира **2** (рис. 2, 1) наблюдаются оба отмеченных пика, что подтверждает его превращение в условиях термолита в моноэфир **5**. Потеря массы начинается плавно со 125 °С, затем резко нарастает со 165 °С и прекращается при 290 °С, после чего происходит равномерное улетучивание вещества (аналогичные параметры для эфира **5** – 147, 180 и 285 °С). Общая потеря массы составила 64% от исходной (68% для эфира **5**), что несколько выше ожидаемой и, вероятно, объясняется способностью некоторых образующихся при термолите соединений к возгонке. В качестве интересной особенности дериватограмм эфиров **2** и **5** можно отметить интенсивные двойные пики на кривых ДТГ при 240 и 250 °С, сопровождающиеся значительной потерей массы и соответствующие разложению образовавшегося триэтилметантрикарбоксилата.

В целом следует подчеркнуть, что эфиры **2** и **5** в условиях термолита ведут себя подобно этиловым эфирам малонаниловых кислот, т. е. их термически активированные химические превращения протекают, очевидно, по описанному нами ранее механизму [8] с той лишь разницей, что конечными продуктами оказываются не симметричные дианилиды малоновых кислот и диэтилмалонаты, а, соответственно, ди-**5** или три(индолин-1-ил)амиды **4** метантрикарбоновой кислоты и триэтилметантрикарбоксилат.

Т а б л и ц а 1

Длины связей (*l*) в структуре диэфира **2**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
N ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.342(3)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.415(3)
N ₍₁₎ -C ₍₈₎	1.490(3)	O ₍₁₎ -C ₍₉₎	1.224(3)
O ₍₂₎ -C ₍₁₁₎	1.200(3)	O ₍₃₎ -C ₍₁₁₎	1.333(3)
O ₍₃₎ -C ₍₁₂₎	1.448(3)	O ₍₄₎ -C ₍₁₄₎	1.197(3)
O ₍₅₎ -C ₍₁₄₎	1.317(3)	O ₍₅₎ -C ₍₁₅₎	1.448(3)
C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.381(3)	C ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.387(3)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.369(3)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.377(3)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.375(3)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.375(3)
C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.503(3)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.512(3)
C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	1.527(3)	C ₍₁₀₎ -C ₍₁₄₎	1.511(3)
C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	1.514(3)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	1.484(4)
C ₍₁₅₎ -C ₍₁₆₎	1.467(5)		

Т а б л и ц а 2

Валентные углы (ω) в структуре диэфира **2**

Валентный угол	ω , град.	Валентный угол	ω , град.
C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₎	125.5(2)	C ₍₉₎ -N ₍₁₎ -C ₍₈₎	124.8(2)
C ₍₁₎ -N ₍₁₎ -C ₍₈₎	109.7(2)	C ₍₁₁₎ -O ₍₃₎ -C ₍₁₂₎	116.5(2)
C ₍₁₄₎ -O ₍₅₎ -C ₍₁₅₎	116.3(2)	C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₆₎	120.6(2)
C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -N ₍₁₎	129.4(2)	C ₍₆₎ -C ₍₁₎ -N ₍₁₎	110.0(2)
C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	118.0(2)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	122.2(2)
C ₍₅₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	119.5(2)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	119.5(2)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₁₎	120.3(2)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	129.9(2)
C ₍₁₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	109.9(2)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	105.2(2)
N ₍₁₎ -C ₍₈₎ -C ₍₇₎	105.1(2)	O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -N ₍₁₎	123.2(2)
O ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	119.4(2)	N ₍₁₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	7.5(2)
C ₍₁₄₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	109.1(2)	C ₍₁₄₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎	108.5(2)
C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎	111.8(2)	O ₍₂₎ -C ₍₁₁₎ -O ₍₃₎	124.4(2)
O ₍₂₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	125.8(2)	O ₍₃₎ -C ₍₁₁₎ -C ₍₁₀₎	109.7(2)
O ₍₃₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	107.5(2)	O ₍₄₎ -C ₍₁₄₎ -O ₍₅₎	124.3(2)
O ₍₄₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₀₎	124.0(2)	O ₍₅₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₁₀₎	111.6(2)
O ₍₅₎ -C ₍₁₅₎ -C ₍₁₆₎	111.5(3)		

В то же время, медленное прибавление эфиров **2** или **5** в нагретый до 215–225 °С дифенилоксид – прием, давно используемый в синтезе 3-карбэтоксихинолин-4-онов [9] – позволяет получать этиловый эфир **3** или (индолин-1-ил)-амид (**6**) 1-гидрокси-3-оксо-5,6-дигидро-3Н-пирроло-[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбоновой кислоты с высокими выходами.

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что

на ход реакции триэтилметантрикарбоксилата с индолином, помимо отмеченного ранее порядка смешивания реагентов [4], значительное влияние оказывает и соблюдение температурного режима – при получении этилового эфира 1-гидрокси-3-оксо-5,6-дигидро-3Н-пирроло-[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбоновой кислоты для предотвращения образования побочного метантри-N-(индолин-1-ил)карбоксамид необходимо строго контролировать температуру реакционной смеси, поддерживая ее в пределах 215–225 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н синтезированных соединений записаны на приборе Varian Mercury-VX-200 (200 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. В работе использованы коммерческие индолин и триэтилметантрикарбоксилат фирмы Fluka.

Диэтиловый эфир 2-(индолин-1-карбонил)-малоновой кислоты (2). В 63.3 мл (0.3 моль) триэтилметантрикарбоксилата, нагретые до 220 °С, при перемешивании по каплям прибавляют 33.6 мл (0.3 моль) индолина **1**, не допуская снижения температуры реакционной смеси ниже 215 °С. После прибавления всего индолина реакционную смесь выдерживают 10 мин при той же температуре, после чего охлаждают (при более длительной выдержке – 20–25 мин – промежуточный диэфир **2** практически полностью циклизуется в эфир **3**). Прибавляют 1 л 10% водного раствора Na₂CO₃ и нагревают до 70–80 °С. Полученный раствор натриевой соли эфира **3** фильтруют. Остаток на фильтре промывают водой, сушат. После перекристаллизации из эфира получают 6.41 г (7%) диэфира **2** с т. пл. 86–88 °С (в капилляре). *R_f* 0.24 (Silufol UV-254, гексан–эфир, 1:1). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 8.02 (1Н, д, *J* = 8.0, Н-7); 7.26 (1Н, д, *J* = 7.4, Н-4); 7.17 (1Н, т, *J* = 8.0, Н-6); 7.04 (1Н, т, *J* = 7.4, Н-5); 5.24 (1Н, с, СН); 4.20 (4Н, к, *J* = 6.9, 2ОСН₂); 4.01 (2Н, т, *J* = 8.3, NCH₂); 3.13 (2Н, т, *J* = 8.3, NCH₂СН₂); 1.20 (6Н, т, *J* = 6.9, 2ОСН₂СН₃). Найдено, %: С 62.80; Н 6.12; N 4.64. С₁₆H₁₉NO₅. Вычислено, %: С 62.94; Н 6.27; N 4.59.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы диэфира **2** моноклинные. При 20 °С *a* = 9.8384(2), *b* = 16.371(6), *c* = 10.590(2) Å, β = 99.80(2)°, *V* = 1603.2(7) Å³, *d*_{выч} = 1.265 г/см³, пространственная группа *P*₂₁/*c*, *M_r* = 305.32, *Z* = 4, μ(МоК α) = 0.094 мм⁻¹, *F*(000) = 648. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2831 отражений (2674 независимых, *R*_{int} = 0.036) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (λМоК α , графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, 2θ_{max} = 50°).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX97 [10]. Положения атомов водорода найдены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с *U*_{изо} = *nU*_{эkv} (*n* = 1.5 для метильной группы и 1.2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по *F*² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до *wR*² = 0.116 по 2674 отражениям (*R*₁ = 0.047 по 1617 отражениям с *F* > 4σ(*F*), *S* = 0.991). Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент № CCDC 283291). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 1, 2.

Этиловый эфир 1-гидрокси-3-оксо-5,6-дигидро-3Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбоновой кислоты (3). В 20 мл дифенилоксида, нагретые до 220 °С, при перемешивании небольшими порциями прибавляют 3.05 г (0.01 моль) диэфира **2**. После прибавления всего диэфира **2** реакционную смесь выдерживают 15 мин при той же температуре, после чего охлаждают. Прибавляют 50 мл 5% водного раствора Na₂CO₃, нагревают до 70–80 °С и тщательно взбалтывают. Водный слой отделяют и полученный раствор натриевой соли эфира **3** чистят углем, фильтруют. После охлаждения фильтрат подкисляют разбавленной (1:1) НСl до рН 4.5–5.0. Осадок эфира **3** отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 2.43 г (94%). Т. пл. 140–142 °С (из гептана). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д. (*J*, Гц): 13.99 (1Н, с, ОН); 7.66 (1Н, д, *J* = 7.9, Н-9); 7.43 (1Н, д, *J* = 7.6, Н-7); 7.09 (1Н, т, *J* = 7.4, Н-8); 4.41 (2Н, к, *J* = 7.1, ОСН₂); 4.24 (2Н, т, *J* = 8.1, NCH₂); 3.37 (2Н, т, *J* = 8.1, NCH₂СН₂); 1.44 (3Н, т, *J* = 7.1, ОСН₂СН₃).

Смешанная проба с заведомым образцом эфира **3** [4] не дает депрессии температуры

плавления, спектры ЯМР ^1H этих соединений идентичны.

Этиловый эфир 2-(индолин-1-карбонил)-3-(индолин-1-ил)-3-оксопропионовой кислоты (5). Выдерживают 3.05 г (0.01 моль) диэфира **2** при 150 °С в течение 15–20 мин. Исходный диэфир при этом плавится, а через некоторое время начинает выкристаллизовываться продукт реакции. Реакционную смесь охлаждают и обрабатывают эфиром. Осадок эфира **5** отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. В фильтрате в сравнении с заводским образцом методом ТСХ определяют триэтилметантрикарбоксилат: R_f 0.57 (Silufol UV-254, гексан–эфир, 1:1). Остаток на фильтре кристаллизуют из этанола и получают 1.51 г (80%) эфира **5** с т. пл. 214–216 °С (капилляр помещают в предварительно нагретый до 200–205 °С прибор для определения т. пл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.05 (2H, д, $J = 7.8$, 2H-7); 7.26 (2H, д, $J = 7.2$, 2H-4); 7.18 (2H, т, $J = 7.5$, 2H-6); 7.04 (2H, т, $J = 7.2$, 2H-5); 5.48 (1H, с, CH); 4.23 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2); 4.05 (4H, т, $J = 8.4$, 2NCH_2); 3.14 (4H, т, $J = 8.4$, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2$); 1.22 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3). Найдено, %: С 69.95; Н 5.77; N 7.32. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 69.83; Н 5.86; N 7.40.

Метантри-N-(индолин-1-ил)карбоксамида (4) получают термоллизом эфира **5** при 220 °С по методике предыдущего опыта с выходом 85%. Образовавшийся триэтилметантрикарбоксилат определяют хроматографически как описано выше. Т. пл. 325–327 °С (из ДМФА). По данным работы [2] т. пл. 320 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.08 (3H, д, $J = 7.5$, 3H-7); 7.26 (3H, д, $J = 7.7$, 3H-4); 7.18 (3H, т, $J = 7.8$, 3H-6); 7.04 (3H, т, $J = 7.5$, 3H-5); 5.59 (1H, с, CH); 4.12 (6H, т, $J = 8.4$, 3NCH_2); 3.15 (6H, т, $J = 8.3$, $3\text{NCH}_2\text{CH}_2$).

(Индолин-1-ил)амид 1-гидрокси-3-оксо-5,6-дигидро-3Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-2-карбоновой кислоты (6). В 25 мл дифенилоксида, нагретые до 220 °С, при перемешивании небольшими порциями прибавляют 3.78 г (0.01 моль) эфира **5**. Через 15 мин после прибавления всего эфира **5** реакционную смесь охлаждают, прибавляют 50 мл гексана и тщательно перемешивают. Выделившийся осадок амида **6** отфильтровывают, промывают гексаном, сушат. Выход 2.43 г (91%). Т. пл. 244–246 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 10.68 (1H, с, OH); 7.70–6.94 (7H, м, Н аром.); 4.46–4.10 (4H, м, 2NCH_2); 3.40–3.23 (4H, м, $2\text{NCH}_2\text{CH}_2$). Найдено, %: С 72.39; Н 4.97; N 8.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 72.28; Н 4.85; N 8.43.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Yegorova, A. Karasyov, A. Duerkop, I. Ukrainets, V. Antonovich, *Spectrochim. Acta, Part A*, **61**, 109 (2005).
2. A. Kutyrev, T. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.*, **34**, 969 (1997).
3. S. Jönsson, G. Andersson, T. Fex, T. Fristedt, G. Hedlund, K. Jansson, L. Abramo, I. Fritzon, O. Pekarski, A. Runström, H. Sandin, I. Thuvesson, A. Björk, *J. Med. Chem.*, **47**, 2075 (2004).
4. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, О. В. Шишкин, *XTC*, 718 (2006).
5. И. В. Украинец, О. В. Горохова, Л. В. Сидоренко, В. Б. Рыбаков, В. В. Чернышев, *Журн. орг. фарм. хим.*, **1**, вып. 3–4, 45 (2003).
6. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
7. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, *Struct. Correl.*, VCH, Weinheim, 1994, **2**, 741.
8. I. V. Ukrainets, P. A. Bezugly, V. I. Treskach, S. V. Taran, O. V. Gorokhova, *Tetrahedron*, **50**, 10331 (1994).
9. *Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals*, H. R. Snyder (Ed.), John Wiley & sons, Inc., New York, 1948, Vol. 28, p. 38.
10. G. M. Sheldrick, *SHELX97. PC Version. A System of Computer Programs for the Crystal Structure Solution and Refinement*. Rev. 2 (1998).

Національний фармацевтичний університет,
Харьков 61002, Украина
e-mail: uiv@kharkov.ua

Поступило 26.06.2005