

И. В. Украинец^{1*}, Л. А. Петрушова¹,
А. А. Давиденко², Л. А. Гриневич¹

4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

247*. 4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН ИЛИ 4-ГИДРОКСИ-2,2-ДИОКСО-1*H*-2λ⁶,1-БЕНЗОТИАЗИН?

В присутствии оснований метил-2-{{(2-{{метил[2-(метоксикарбонил)фенил]амино}-2-оксоэтил)сульфонил}(метил)амино}бензоат циклизуется исключительно в 2-замещённые анилиды 4-гидрокси-1-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-сульфокислоты независимо от силы основания.

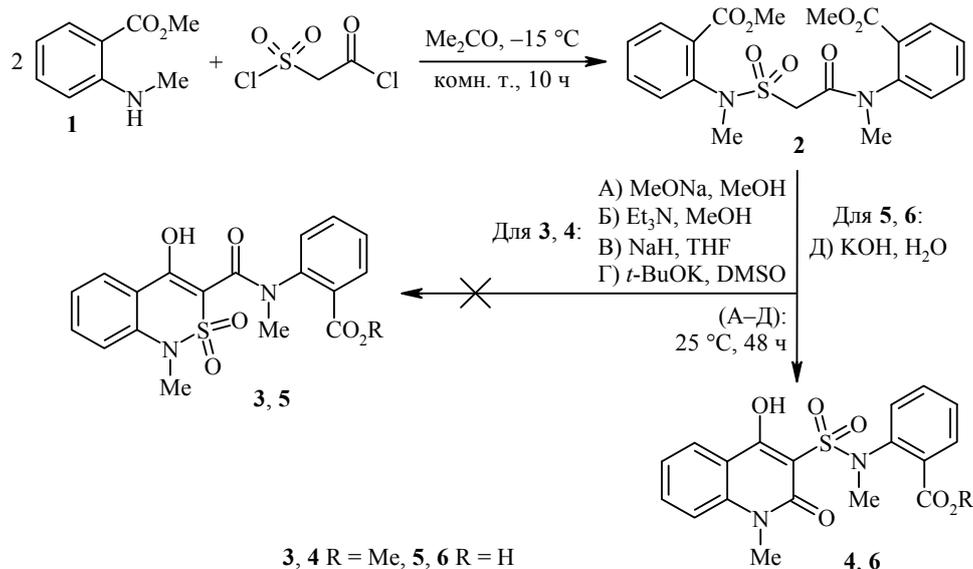
Ключевые слова: 4-гидрокси-2,2-диоксо-1*H*-2λ⁶,1-бензотиазины, 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолины, гетероциклизация.

При осуществлении катализируемой основаниями гетероциклизации алкил-2-[2-(алкоксикарбонил)фенилсульфамоил]ацетатов в сложные эфиры 1-*R*-4-гидрокси-2,2-диоксо-1*H*-2λ⁶,1-бензотиазин-3-карбоновых кислот [2] было замечено, что формирование 2,1-бензотиазинового цикла проходит несколько сложнее, чем хинолинового из алкил-2-[2-(алкоксикарбонил)фенилкарбамоил]ацетатов.

В настоящем исследовании мы попытались подтвердить это наблюдение объективными экспериментальными данными. С этой целью был проведён простой и в то же время изящный опыт, позволяющий количественно оценить различия в лёгкости образования 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолинового и структурно родственного ему 4-гидрокси-2,2-диоксо-1*H*-2λ⁶,1-бензотиазинового гетероциклов. В качестве исходного соединения для исследования взят дианилид сульфокислотной кислоты **2**, полученный реакцией метил-*N*-метилантранилата (**1**) с хлорсульфониацетилхлоридом. При этом ацилирование проведено в условиях, заведомо исключающих возможность даже частичной внутримолекулярной циклизации, то есть без добавления достаточно сильных оснований (например третичных алкиламинов), которые обычно используются в реакциях такого типа для связывания выделяющегося HCl. Теоретически дианилид **2** под воздействием основных катализаторов может превращаться как в бензотиазин **3**, так и в хинолин **4** или в их смесь, причём уникальное строение этого вещества обеспечивает труднодостижимые другим путём абсолютно идентичные условия для формирования обоих гетероциклов.

В дальнейшем эксперимент, по сути, представляет собой качественный и количественный анализ реакционных смесей, образующихся после обработки дианилида **2** основаниями. Специфика такого исследования требует не вызывающего сомнений подтверждения строения всех образующихся в процессе изучаемой реакции продуктов и точного определения их количественного содержания. Поэтому в аналитической части работы нами был задействован комплекс современных методов анализа с обязательным привлечением ВЭЖХ и РСА.

* Сообщение 246 см. [1].



В серии экспериментов по проведению внутримолекулярной циклизации дианилида **2** в безводных условиях использованы как классическое для конденсации Дикмана основание – метилат натрия в метаноле (метод А), так и другие – от сравнительно слабоосновного триэтиламина до сильноосновного гидрида натрия и суперосновного *трет*-бутилата калия в ДМСО (методы Б–Г). По данным ВЭЖХ, во всех этих примерах, независимо от силы применённого основания, зафиксирован приблизительно один и тот же результат: реакционные смеси содержат всего два вещества – от 96.2 до 99.1% циклического продукта и в остатке исходный дианилид **2**. Другими словами, гетероциклизация дианилида **2** проходит селективно и для установления её направления остаётся лишь определить строение полученного продукта.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C, равно как и масс-спектры, позволяют лишь констатировать факт замыкания цикла. Но какой именно цикл при этом образовался – бензотиазин **3** или хинолин **4** – они надёжно подтвердить не могут, поскольку не противоречат ни одной из указанных изомерных структур.

Проведённый нами РСА однозначно решил данную аналитическую задачу и позволил установить, что гетероциклизация дианилида **2** в безводных условиях протекает исключительно по пути формирования хинолинового цикла, а её единственным продуктом является метил-2-[[4-гидрокси-1-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-ил]сульфонил](метил)амино}бензоат (**4**).

Пиридиновый фрагмент бицикла в молекуле этого соединения (рис. 1) несколько разуплощён – максимальное значение эндоциклического торсионного угла C(7)–C(8)–C(9)–N(1) составляет –6.8(2)°. Сульфанилидный заместитель при атоме C(8) развёрнут таким образом, что связь S(1)=O(3) практически копланарна эндоциклической двойной связи C(7)–C(8) (торсионный угол O(3)–S(1)–C(8)–C(7) –11.6(1)°. Такое положение сульфанилидного заместителя стабилизировано внутримолекулярной водородной связью O(2)–H···O(3) (H···O 1.74 Å, O–H···O 156°), что приводит к удлинению связей S(1)=O(3) до 1.451(1) Å и C(7)–C(8) до 1.372(2) Å по сравнению с их средними значениями 1.430 и 1.326 Å соответственно [3], а также к укорочению связи C(7)–O(2) до 1.335(2) Å (среднее значение 1.362 Å).

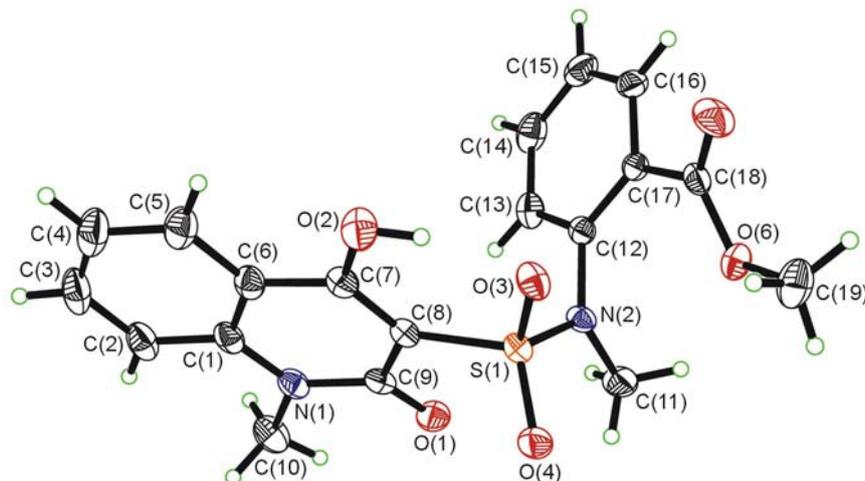


Рис. 1. Строение молекулы эфира **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Заместитель при сульфогруппе находится в *-ac*-конформации относительно связи C(7)–C(8) (торсионный угол N(2)–S(1)–C(8)–C(7) составляет $-125.5(1)^\circ$). Атом N(2) имеет практически планарную конфигурацию, сумма центрированных на нём валентных углов составляет 358.7° .

N-Метильная группа анилидного фрагмента расположена практически ортогонально связи C(8)–S(1) (торсионный угол C(8)–S(1)–N(2)–C(11) $-101.4(1)^\circ$). При этом образуется слабая внутримолекулярная водородная связь C(11)–H(11c)···O(4) (H···O 2.36 Å, C–H···O 113°). Ароматический цикл этого фрагмента находится в *+sc*-конформации относительно связи C(8)–S(1) и развёрнут перпендикулярно связи S(1)–N(2) (торсионные углы C(8)–S(1)–N(2)–C(12) $65.2(1)^\circ$, S(1)–N(2)–C(12)–C(13) $-96.7(1)^\circ$), что вероятно, вызвано отталкиванием между ароматическим циклом и *N*-метильной группой (укороченный контакт H(11a)···C(13) 2.81 Å при сумме вандерваальсовых радиусов [4] 2.87 Å).

Сложноэфирная группа некопланарна плоскости ароматического ядра (торсионный угол C(16)–C(17)–C(18)–O(5) составляет $31.8(2)^\circ$), что, по-видимому, является следствием отталкивания между атомами O(6) и N(2) – расстояние 2.77 Å при сумме вандерваальсовых радиусов 2.79 Å. *O*-Метильная группа антиперипланарна связи C(17)–C(18) (торсионный угол C(19)–O(6)–C(18)–C(17) составляет $-173.8(1)^\circ$).

Отталкивание между *N*(1)-метильным заместителем и атомами бицикла (укороченные внутримолекулярные контакты H(2)···C(10) 2.52 Å (2.87 Å), H(10a)···C(2) 2.83 Å (2.87 Å), H(10b)···O(1) 2.22 Å (2.46 Å), H(10c)···C(2) 2.83 Å (2.87 Å)) приводит к удлинению связей N(1)–C(9) до 1.388(2) Å (1.353 Å) и N(1)–C(1) до 1.388(2) Å (1.371 Å).

В кристалле между молекулами эфира **4** обнаружена межмолекулярная водородная связь C(15)–H···O(1)' ($1 + x, y, z$, H···O 2.29 Å, C–H···O 156°), образование которой, вероятно, приводит к удлинению связи C(9)–O(1) до 1.226(2) Å (среднее значение 1.210 Å). Кроме того, в кристалле имеется система межмолекулярных водородных связей C–H···π: C(4)–H···C(15)' (π) ($2 - x, 1 - y, 1 - z$, H···π 2.75 Å, C–H···π 145°) и C(4)–H···C(16)' (π) ($2 - x, 1 - y, 1 - z$, H···π 2.87 Å, C–H···π 144°).

Использование в качестве основания водного раствора КОН (метод Д) принципиальных изменений в направлении внутримолекулярной гетероциклизации дианилида **2** не вносит. Образующаяся реакционная смесь и в этом случае состоит всего из двух веществ: 99.6% циклического продукта, причём с отличными от эфира **4** характеристиками, и 0.4% не вступившего в реакцию исходного дианилида **2**. Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и масс-спектров этого образца показывает, что помимо циклизации в данном опыте происходит разрушение сложноэфирной группы и образование, скорее всего, кислоты **6** как продукта обычного щелочного гидролиза изначально образовавшегося метилового эфира **4**. Возможность формирования изомерного бензотиазина **5** хотя и сохраняется, но с учётом результатов, уже полученных методами А–Г, представляется маловероятной.

С помощью РСА полностью подтверждено наше предположение и в независимой части элементарной ячейки обнаружено две молекулы (**A** и **B**) кислоты **6**, существующей в кристалле в виде моногидрата. В отличие от метилового эфира **4**, хинолоновый фрагмент, карбонильная и гидроксильная группы, а также атомы S(1) и O(3) в молекулах **A** и **B** этого соединения лежат в одной плоскости с точностью 0.02 Å (рис. 2).

Основные различия между молекулами **A** и **B** состоят в том, что в первой из них заместитель при сульфогруппе находится в $-ac$ -конформации относительно связи C(7)–C(8), а в другой – в $+ac$ -конформации относительно той же связи (торсионный угол N(2)–S(1)–C(8)–C(7) составляет $-115.8(2)^\circ$ в молекуле **A** и $119.7(2)^\circ$ в молекуле **B**).

Метильная группа при атоме N(2) расположена ортогонально связи C(8)–S(1) (торсионный угол C(8)–S(1)–N(2)–C(11) $-90.2(2)^\circ$ в молекуле **A**

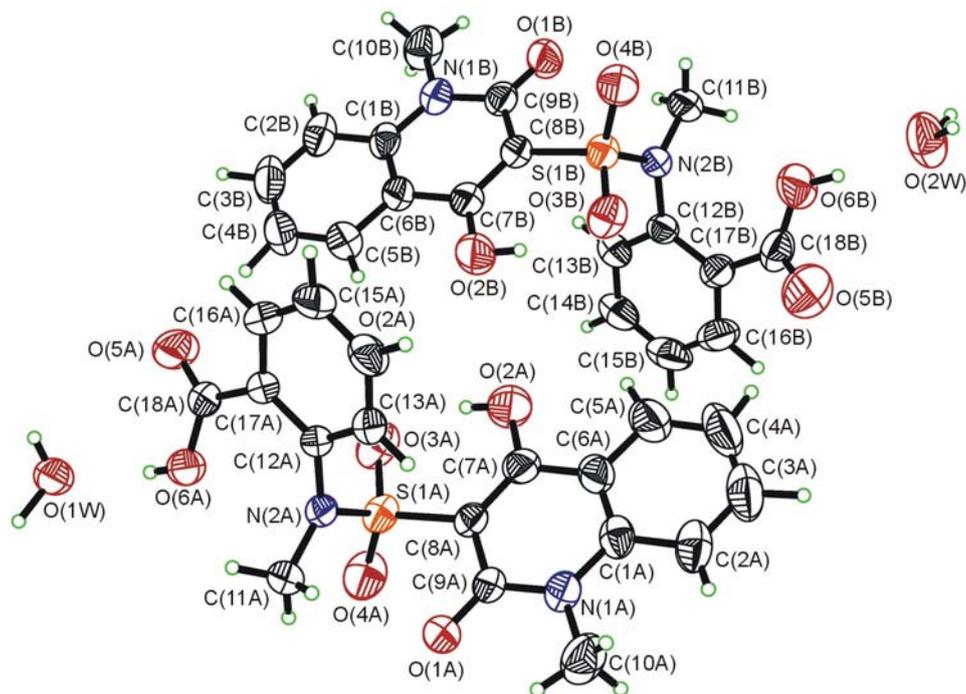


Рис. 2. Строение гидрата кислоты **6** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

и $89.8(2)^\circ$ в молекуле **B**), а ароматическое ядро находится в положении $+sc$ (молекула **A**) или $-sc$ (молекула **B**) относительно связи C(8)–S(1) и развёрнуто практически перпендикулярно связи S(1)–N(2). Карбоксильный заместитель несколько некопланарен плоскости ароматического ядра, в котором он находится (торсионный угол C(16)–C(17)–C(18)–O(5) $23.0(3)^\circ$ в молекуле **A** и $-34.2(3)^\circ$ в молекуле **B**).

Значительное отталкивание между метильной группой при атоме N(1) и соседними карбонильной группой и атомом водорода в *peri*-положении бензольного цикла, как и в случае эфира **4**, приводит к удлинению связей N(1)–C(1) до $1.391(2)$ Å в молекуле **A** и $1.393(2)$ Å в молекуле **B**, а также N(1)–C(9) до $1.378(2)$ Å в молекуле **A**, и $1.379(2)$ Å в молекуле **B** по сравнению с их средними значениями 1.375 и 1.355 Å соответственно. Очевидно, по той же причине N(1)-метильная группа необычно для хинолонов отклоняется от плоскости бициклического фрагмента (торсионный угол C(10)–N(1)–C(1)–C(2) составляет $5.4(3)^\circ$ в молекуле **A** и $-5.5(3)^\circ$ в молекуле **B**). В кристалле молекулы гидрата кислоты **6** связаны через мостиковые молекулы воды за счёт многочисленных межмолекулярных водородных связей.

Таким образом, проведённое нами исследование убедительно показало, что, несмотря на внешнее структурное сходство, замыкание 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолинового цикла энергетически выгоднее, чем 4-гидрокси-2,2-диоксо-1*H*-2λ⁶,1-бензотиазинового настолько, что в одинаковых условиях и при равной вероятности образуется исключительно хинолин. Сульфонильная группа хоть и обладает примерно в два раза более мощным ацидифицирующим влиянием на атомы водорода соседних групп, чем карбонильная [5], но, очевидно, этот её эффект благоприятствует лишь начальной стадии циклизации – образованию карбаниона. Однако затем, в силу своего довольно большого объёма по сравнению с карбонилем, сульфонильная группа препятствует сближению реакционных центров и тем самым существенно затрудняет следующую стадию процесса – собственно замыкание цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Varian Mercury-400 (400 и 100 МГц соответственно) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт TMS. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Varian 1200L в режиме полного сканирования в диапазоне $35\text{--}700$ *m/z*, ионизация ЭУ (70 эВ) при прямом вводе образца. Элементный анализ выполнен на микроанализаторе EuroVector EA-3000. Температуры плавления определены в капилляре на цифровом анализаторе точки плавления SMP10 Stuart. Анализ реакционных смесей, образующихся после обработки дианилида **2** основаниями, проведён методом ВЭЖХ на модульной системе Bischoff со спектрофотометрическим детектором Lambda 1010 (Bischoff Analysentechnik GmbH). Условия хроматографирования: колонка Prontosil 120-5-CN (4×250 мм); диаметр частиц сорбента 5 мкм; скорость потока подвижной фазы 1 мл/мин; температура колонки 40°C ; объём впрыска 5 мкл; длина волны детектора 254 нм. Состав подвижной фазы: 90.5% MeCN и 9.5% H₂O.

Метил-2-[(2-{метил[2-(метоксикарбонил)фенил]амино}-2-оксоэтил)сульфонил]-(метил)амино}бензоат (2). К раствору 1.77 г (0.010 моль) хлорсульфонилацетилхлорида в 20 мл Me₂CO при интенсивном перемешивании и температуре -15°C по каплям добавляют 6.77 г (0.041 моль) метил-*N*-метилантранилата (**1**). Реакционную смесь оставляют на 10 ч при комнатной температуре, после чего разбавляют холодной водой. Выделившийся осадок дианилида **2** отфильтровывают, промывают холодной

водой, сушат. Выход 4.05 г (93%), бесцветные кристаллы, т. пл. 131–133 °С (Et₂O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.97–7.43 (8H, м, H Ar); 3.82 (2H, с, CH₂); 3.80 (3H, с, OCH₃); 3.76 (3H, с, OCH₃); 3.20 (3H, с, NCH₃); 3.14 (3H, с, NCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 166.8 (COO); 165.7 (COO); 162.1 (CON); 142.6; 140.0; 134.7; 133.7; 132.3; 132.1; 131.2; 131.1; 130.4; 129.8; 129.2; 128.5; 54.2 (CH₂); 53.2 (OCH₃); 52.8 (OCH₃); 37.7 (NCH₃); 37.6 (NCH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 435 [M+H]⁺ (2), 370 (39), 190 (25), 165 (79), 164 (64), 147 (19), 133 (37), 132 (100), 118 (18), 105 (62), 104 (57), 77 (75). Найдено, %: C 55.36; H 5.18; N 6.57; S 7.27. C₂₀H₂₂N₂O₇S. Вычислено, %: C 55.29; H 5.10; N 6.45; S 7.38.

Метил-2-[[4-гидрокси-1-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-ил]сульфонил]-(метил)аминобензоат (4) (методы А–Г). К раствору 4.34 г (0.010 моль) дианилида **2** в 15 мл абс. MeOH, ТГФ или ДМСО добавляют 0.015 моль соответствующего основания (см. схему) и перемешивают при 25 °С в течение 48 ч. Затем смесь разбавляют холодной водой и подкисляют разбавленной HCl до pH ~3.0. Выделившийся осадок эфира **4** отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат. Выходы 3.54–3.78 г (88–94%), бесцветные кристаллы, т. пл. 180–182 °С (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.00 (1H, уш. с, 4-OH); 7.91 (1H, д. д., ³*J* = 8.0, ²*J* = 1.5, H-5); 7.79 (1H, т. д., ³*J* = 7.7, ²*J* = 1.5, H-7); 7.73 (1H, д. д., ³*J* = 7.0, ²*J* = 2.2, H-3'); 7.59 (1H, д., *J* = 8.5, H-8); 7.50 (1H, т. д., ³*J* = 7.6, ²*J* = 2.2, H-5'); 7.43 (1H, т. д., ³*J* = 7.6, ²*J* = 2.2, H-4'); 7.30 (1H, т., *J* = 7.6, H-6); 7.22 (1H, д. д., ³*J* = 6.7, ²*J* = 2.2, H-6'); 3.78 (3H, с, OCH₃); 3.63 (3H, с, NCH₃); 3.49 (3H, с, NCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 166.7 (COO); 163.2 (2-CO); 158.4 (C-4); 140.9; 138.9; 135.2; 133.8; 131.1; 130.3; 129.7; 125.4; 123.1; 121.9; 115.8; 114.8; 111.7; 52.8 (OCH₃); 42.1 (NCH₃); 29.7 (NCH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 402 [M]⁺ (1), 371 [M–MeOH]⁺ (15), 211 (46), 175 (22), 165 (68), 164 (90), 149 (11), 147 (17), 146 (89), 133 (39), 132 (100), 118 (25), 105 (65), 104 (67), 91 (58), 86 (49). Найдено, %: C 56.65; H 4.58; N 7.03; S 7.88. C₁₉H₁₈N₂O₆S. Вычислено, %: C 56.71; H 4.51; N 6.96; S 7.97.

Гидрат 2-[[4-гидрокси-1-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-ил]сульфонил]-(метил)аминобензойной кислоты (6) (метод Д). Получен из дианилида **2** по методике предыдущего опыта, растворитель – H₂O, основной катализатор – KOH. Выход 90%, бесцветные кристаллы, т. пл. 157–159 °С (ДМФА). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 11.02 (1H, уш. с, 4-OH); 7.90 (1H, д. д., ³*J* = 8.1, ²*J* = 1.5, H-5); 7.83–7.74 (2H, м, H-7,3'); 7.60 (1H, д., *J* = 8.5, H-8); 7.48–7.38 (2H, м, H-4',5'); 7.30 (1H, т., *J* = 7.6, H-6); 7.13 (1H, д. д., ³*J* = 6.6, ²*J* = 2.2, H-6'); 3.63 (3H, с, NCH₃); 3.50 (3H, с, NCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 167.8 (COOH); 163.2 (2-C=O); 158.6 (C-4); 141.1; 138.9; 135.2; 133.4; 132.3; 130.1; 129.7; 125.0; 123.1; 122.0; 115.9; 114.9; 112.4; 42.4 (NCH₃); 29.8 (NCH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 306 (3), 175 (100), 151 (65), 150 (36), 149 (22), 147 (12), 146 (35), 133 (27), 132 (41), 117 (15), 105 (83), 104 (98), 91 (13), 77 (71). Найдено, %: C 53.28; H 4.52; N 6.80; S 7.83. C₁₈H₁₆N₂O₆S·H₂O. Вычислено, %: C 53.20; H 4.46; N 6.89; S 7.89.

Рентгеноструктурное исследование метилового эфира 4. Кристаллы эфира **4** (C₁₉H₁₈N₂O₆S, *M* 402.41) моноклинные (ДМФА), при –153 °С: *a* 8.7822(4), *b* 15.9726(7), *c* 13.0922(6) Å; β 92.286(1)°; *V* 1835.0(1) Å³; *Z* 4; пространственная группа *P*2₁/*c*; *d*_{выч} 1.457 г/см³; μ(MoKα) 0.217 мм^{–1}, *F*(000) 840. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 23374 отражений (5366 независимых, *R*_{int} 0.040) измерены на дифрактометре Bruker-Apex2 (MoKα-излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω-сканирование, 2θ_{max} 60°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [6]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Структура уточнена по *F*² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до *wR*₂ 0.104 по 5339 отражениям (*R*₁ 0.042 по 4166 отражениям с *F* > 4σ(*F*), *S* 1.024). Полная кристаллографическая информация по метиловому эфиру **4** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1010032).

Рентгеноструктурное исследование гидрата кислоты 6. Кристаллы гидрата кислоты **6** (C₁₈H₁₆N₂O₆S·H₂O, *M* 406.40) моноклинные (ДМФА), при 20 °С: *a* 13.0490(5), *b* 10.9998(3), *c* 25.948(1) Å; β 91.833(3)°; *V* 3722.5(2) Å³; *Z* 4, простран-

ственная группа $P2_1/c$; $d_{\text{выч}}$ 1.450 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.219 мм⁻¹; $F(000)$ 1696. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 42895 отражений (10841 независимых, R_{int} 0.037) измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 60°). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [6]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR_2 0.139 по 10799 отражениям (R_1 0.051 по 6516 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, S 0.999). Полная кристаллографическая информация по гидрату кислоты **6** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1010031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. V. Ukrainets, O. V. Gorokhova, K. V. Andreeva, *Rus. J. Org. Chem.*, **50**, 63 (2014). [*Журн. орган. химии*, **50**, 69 (2014).]
2. I. V. Ukrainets, L. A. Petrushova, S. P. Dzyubenko, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 1378 (2013). [*Химия гетероцикл. соединений*, 1479 (2013).]
3. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, in *Structure Correlation*, H.-B. Burgi, J. D. Dunitz (Eds.), VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, p. 741.
4. Yu. V. Zefirov, *Crystallogr. Rep.*, **42**, 865 (1997). [*Кристаллография*, **42**, 936 (1997).]
5. X. Беккер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, М. Фишер, К. Гевальд, Р. Майер, Д. Пафель, Г. Шмидт, К. Шветлик, В. Бергер, И. Фауст, Ф. Генц, Р. Глух, К. Мюллер, К. Шольбергер, Э. Зайлер, Г. Цепенфельд, *Органикум*, Мир, Москва, 1992, т. 2, с. 295.
6. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

¹ Национальный фармацевтический университет,
ул. Пушкинская, 53, Харьков 61002, Украина
e-mail: uiv-2@mail.ru

Поступило 27.06.2014

² Винницкий национальный медицинский
университет им. Н. И. Пирогова,
ул. Пирогова, 56, Винница 21018, Украина
e-mail: almusel@mail.ru