

УДК 547.793.4

Кут М.М., к.х.н., доц., Кут Д.Ж., асп., Кривов'яз А.О., к.х.н., доц., Онисько М.Ю., д.х.н., доц., Лендел В.Г., д.х.н., проф.

## КОМПЛЕКСИ *n*-МЕТОКСИФЕНІЛТЕЛУРТРИХЛОРИДУ З АЛІЛЬНИМИ ТІОЕТЕРАМИ 5-АРИЛ-1,3,4-ОКСАДІАЗОЛУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна, 46;  
e-mail: [kutmykola@ukr.net](mailto:kutmykola@ukr.net)

1,3,4-Оксадіазол та його функціональні похідні володіють широким спектром біологічної активності. Відомі приклади використання оксадіазолів у матеріалознавстві, як високоенергетичних молекул. Тому синтез нових функціональних похідних на їх основі є актуальною проблемою. В даній роботі наведено синтез алільних тіоетерів 5-нітрофеніл-1,3,4-оксадіазолу реакцією алкілювання відповідних тіонів аліл бромідом в спиртово-лужному середовищі. Такі тіоетери досліджувалися в реакціях з фенілселентригалогенідами, в результаті чого синтезовано галогеніди оксадіазоло[2,3-*d*][1,3,4]тіаселеназینیю. Нами досліджено взаємодію телуровмісного аналогу — *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з алільними тіоетерами 5-нітрофеніл-1,3,4-оксадіазолу. Встановлено, що реакція між *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом та досліджуваними алкенильними тіоетерами протягом 8 годин відбувається з утворенням адуктів складу субстрат-електрофіл 1:1 не залежно від співвідношення реагентів. Спроби зміни полярності розчинника, збільшення часу реагування та зміни температурного режиму не змінили напрямку реакції. На основі отриманих експериментальних спектральних даних та даних елементного аналізу запропоновано будову одержаних комплексів.

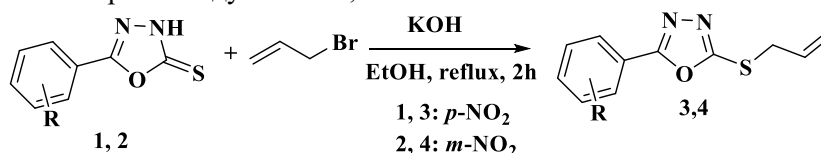
**Ключові слова:** *p*-метоксифенілтелуртрихлорид; 1,3,4-оксадіазол; алільні тіоетери; телурорганічні сполуки; молекулярні комплекси.

Оксадіазоли та їх функціональні похідні мають вагомe значення в таких галузях знань як матеріалознавство та медична хімія [1,2]. Особливе місце в ряду оксадіазолів займають 1,3,4-оксадіазоли та його функціональні похідні, які зарекомендували себе як високо біоактивні сполуки [3-7]. Тому синтез нових функціональних похідних на їх основі є актуальною проблемою.

В цій роботі досліджена взаємодія *p*-метоксифенілтелуртрихлориду з алільними тіоетерами 5-арил-1,3,4-оксадіазолу. Даний телуровмісний реагент зарекомендував себе,

як високоефективний циклізуючий електрофільний агент для синтезу гетероциклів фуранового, тіазольного, піранового, тіазоло(селеназоло)піримідинового [8] та тіазинового ряду [9,10].

Синтез 5-арилзаміщених-2-алілтїо-1,3,4-оксадіазолів **3**, **4** проводили реакцією алкілювання відповідних тіонів алілбромідом в спиртово-лужному середовищі. Найбільш оптимальними умовами проведення синтезу виявилось нагрівання вихідних реагентів із зворотнім холодильником протягом 2 годин.



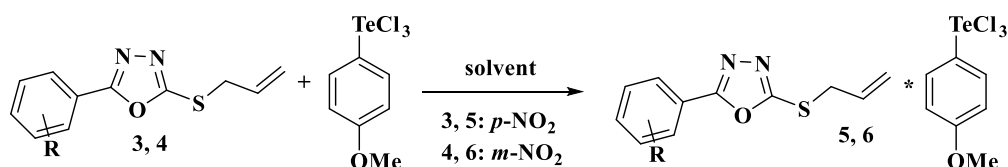
Будову одержаних тіоетерів підтверджено спектрами <sup>1</sup>H. В спектрі ПМР тіоетеру **3** ідентифіковано сигнали протонів алільного фрагменту у вигляді мультиплету

метінового протону при 6.02 м.ч. та трьох дублетів, які належать двом групам CH<sub>2</sub> при 5.40 м.ч., 5.19 м.ч. та 4.02 м.ч. Сигнали *p*-нітрофенільного кільця проявляються в

слабкій області спектру у вигляді двох дублетних сигналів при 8.84 м.ч. та 7.92 м.ч.

Вихідні 5-арилзаміщені-2-алілітіо-1,3,4-оксадіазоли **3**, **4** містять два нуклеофільні центри для проходження циклізації – кратний зв'язок алільного фрагменту та атом N<sup>3</sup>, що робить їх перспективними в дослідженні електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації [8,11,12]. В роботі [13] досліджено електрофільну циклізацію алільних тіоестерів 1,3,4-оксадіазолу з фенілселентригалогенідами і встановлено, що 5-заміщені-2-алілітіо-1,3,4-оксадіазоли в хлороформі, діетиловому етері чи оцтовій кислоті зазнають селено-індукованої циклізації з утворенням оксадіазоло[2,3-d][1,3,4]тіаселеназінів.

Враховуючи, що п-метоксифенілтелуртрихлорид є структурним



Доказом утворення молекулярних комплексів у складі субстрат-електрофіл 1:1 слугують спектри ПМР сполук **5**, **6**. Так, в спектрі <sup>1</sup>H сполуки **5** чітко видно сигнали протонів вихідного тіоестеру з незначним їх зміщенням в сильне поле спектру на 0.2-0.3 м.ч., а також сигнали протонів молекули п-

аналогом фенілселентригалогенідів, то можна було очікувати утворення продуктів циклізації при проведенні реакції алільних тіоестерів **3**, **4** з арилтелуртрихлоридом, натомість одержано адукти складу субстрат-електрофіл 1:1. Слід відмітити, що аналогічні адукти були одержані при арилтелурохлоруванні тіоненасичених триазолів [14]. Взаємодію телурового електрофілу з 5-(4-нітрофеніл)-2-алілітіо-1,3,4-оксадіазолом **3** проводили з використанням різних умов проведення реакції (Таблиця 1). Найкращий вихід адукту **5** виділено при проведенні реакції в хлороформі та діетиловому етері при нагріванні реакційної суміші протягом 4 годин.

метоксифенілтелуртрихлориду у вигляді пари дублетних сигналів при 7.15 м.ч. та 8.30 м.ч. та синглету метокси-групи при 3.81 м.ч. Додатковим доказом складу комплексів **5**, **6** слугують дані елементного аналізу, які корелюють із запропонованим.

**Таблиця 1.** Умови проведення взаємодії п-метоксифенілтелуртрихлориду з тіоестером **3**

Розчинник	Співвідношення реагентів	Час проведення реакції	Температура	Вихід адуктів
Хлороформ	1:1	8 год	Кімнатна температура	53
Хлороформ	1:1	4 год	Нагрівання	60
Хлороформ	1:2	8 год	Кімнатна температура	63
Льодяна оцтова кислота	1:1	8 год	Кімнатна температура	32
Льодяна оцтова кислота	1:1	4 год	Нагрівання	Продукт не виділено
Льодяна оцтова кислота	1:2	8 год	Кімнатна температура	43
Діетиловий етер	1:1	8 год	Кімнатна температура	43
Діетиловий етер	1:1	4 год	Нагрівання	62

Діетиловий етер	1:2	8 год	Кімнатна температура	58
Ацетонітрил	1:1	8 год	Кімнатна температура	33
Ацетонітрил	1:1	4 год	Нагрівання	Продукт не виділено
Ацетонітрил	1:2	8 год	Кімнатна температура	41

### Висновки

Таким чином, в результаті проведених реакцій між *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом та 5-арилзаміщеними 2-алілтїо-1,3,4-оксадіазолами отримано молекулярні аддукти складу субстрат-арилтелуртрихлорид 1:1.

### Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для  $^1\text{H}$  400 МГц. Точки топлення вимірювали на приладі Stuart Melting Point 30.

*n*-Метоксифенілтелуртрихлорид одержано за методикою [15]. Синтез 5-(4-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазол-2(3Н)-тіону **1** та 5-(3-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазол-2(3Н)-тіону **2** проводили згідно описаної методики [16].

### Загальна методика одержання алільних тіоетерів **3**, **4**.

До розчину вихідного тіону **1**, **2** (6 ммоль), розчиненого в 15 мл водно-спиртового розчину гідроксиду калію (7.2 ммоль), додають 7.2 ммоль алїлбромїду в 10 мл етанолу і нагрівають протягом 2 годин. Осад, фільтрують, промивають водно-спиртовим розчином та сушать на повітрі.

**2-Алілтїо-5-(4-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазол **3**.** Вихід (62%)  $T_{\text{пл.}}$  111-112 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  8.84 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2Н), 7.92 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2Н), 6.02 (м, 1Н), 5.40 (д,  $J = 10.0$  Гц, 1Н), 5.19 (д,  $J = 11.8$  Гц, 1Н), 4.02 (д,  $J = 13.0$  Гц, 2Н). Вирахувано, % для  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ : С, 50.18; Н, 3.45; N, 15.96; S, 12.18. Знайдено, %: С, 50.16; Н, 3.40; N, 15.93; S, 12.14.

**2-Алілтїо-5-(3-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазол **4**.** Вихід (68%)  $T_{\text{пл.}}$  107-108 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  8.72 (с, 1Н), 7.98 (м, 32Н), 6.00 (м, 1Н), 5.38 (д,  $J = 10.0$  Гц, 1Н), 5.21 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1Н), 4.01 (д,  $J = 13.0$  Гц, 2Н). Вирахувано, % для  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ : С, 50.18; Н, 3.45; N, 15.96; S, 12.18. Знайдено, %: С, 50.13; Н, 3.41; N, 15.92; S, 12.13.

### Загальна методика синтезу комплексів **5**, **6**.

**Комплекс 2-алілтїо-5-(4-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом **5**.**  $T_{\text{пл.}}$  72-73 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  8.84 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2Н), 8.30 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2Н), 7.92 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2Н), 7.15 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2Н), 5.99 (м, 1Н), 5.38 (д,  $J = 10.0$  Гц, 1Н), 5.16 (д,  $J = 11.8$  Гц, 1Н), 4.00 (д,  $J = 13.0$  Гц, 2Н), 3.81 (с, 3Н). Вирахувано, % для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{STe}$ : С, 35.77; Н, 2.67; N, 6.95; S, 5.30. Знайдено, %: С, 35.72; Н, 2.61; N, 6.90; S, 5.25.

**Комплекс 2-алілтїо-5-(3-нітрофеніл)-1,3,4-оксадіазолу з *p*-метоксифенілтелуртрихлоридом **6**.**  $T_{\text{пл.}}$  86-87 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  8.72 (с, 1Н), 8.31 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2Н), 7.98 (м, 32Н), 7.17 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2Н), 5.99 (м, 1Н), 5.35 (д,  $J = 10.0$  Гц, 1Н), 5.18 (д,  $J = 11.0$  Гц, 1Н), 3.99 (д,  $J = 12.8$  Гц, 2Н), 3.81 (с, 3Н). Вирахувано, % для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{STe}$ : С, 35.77; Н, 2.67; N, 6.95; S, 5.30. Знайдено, %: С, 35.69; Н, 2.63; N, 6.91; S, 5.26.

### Список використаної літератури

- Dagar P., Bhasin G., Srivastava R., Singh R. Oxadiazoles: moiety to synthesis and utilize. *J. Iran. Chem. Soc.* 2022, 19, 665–677. Doi: 10.1007/s13738-021-02335-4.
- Boström J., Hogner A., Llinàs A., Wellner E., Plowright A.T. Oxadiazoles in Medicinal Chemistry. *J. Med. Chem.* 2012, 55(5), 1817–1830. Doi: 10.1021/jm2013248.

3. Osmaniye D., Görgülü S., Sağlık B.N., Levent S., Özkay Y., Kaplancıklı Z.A. Synthesis and biological evaluation of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives as anticancer agents and potential EGFR inhibitors. *J. Heterocycl. Chem.* 2022, 59(3), 518–532. Doi: 10.1002/jhet.4398.
4. Crispim-Neto J., de Mattos M.C.S. Tribromoisocyanuric acid as an alternative oxidant in the synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles from 1-acylthiosemicarbazides. *Tetrahedron Lett.* 2023, 121, 154494. Doi: 10.1016/j.tetlet.2023.154494.
5. Chaudhary T., Upadhyay P.K. A Review on Novel Synthesis Approaches and Biological Activities of 1,2,4-Oxadiazole and 1,3,4-Oxadiazole Tailored Compounds. *Curr. Org. Synt.* 2022, 19(6), 731–747. Doi: 10.2174/1570179419666220216122238.
6. Khan B.A., Hamdani S.S., Khalid M., Ashfaq M., Munawar K.S., Tahir M.N., Braga A.A.C., Shawky A.M., Alqahtani A.M., Abourehab M.A.S., Gabr G.A., Ibrahim M.A.A., Sidhom P.A. Exploring Probenecid Derived 1,3,4-Oxadiazole-Phthalimide Hybrid as  $\alpha$ -Amylase Inhibitor: Synthesis, Structural Investigation, and Molecular Modeling. *Pharmaceuticals.* 2023, 16, 424. Doi: 10.3390/ph16030424.
7. El Mansouri A., Lachhab S., Oubella A., Mehdi A., Neyts J., Jochmans D., Chiu W., Vangeel L., De Jonghe S., Morjani H., Ali M.A.A., Zahouily M., Sanghvi Y.S., Lazrek H.B. Synthesis, characterization, molecular docking, and anticancer activities of new 1,3,4-oxadiazole-5-fluorocytosine hybrid derivatives. *Journal of Molecular Structure.* 2023, 1272, 134135. Doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134135.
8. Kut M., Onysko M. Aryltellurium Trihalides in the Synthesis of Heterocyclic Compounds (Microreview). *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020, 56, 503–505. Doi: 10.1007/s10593-020-02688-3.
9. Kut M., Kut D., Onysko M. Regioselectivity of the tellurium-induced cyclisation of terminally substituted allyl, butenyl and propargyl thioethers of thienopyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2022, 48(2), 54–60. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.54-60.
10. Sabo T., Kut D., Kut M., Onysko M., Lendel V. Telluro-induced cyclisation 2-(but-2-enylthio)quinolinecarbaldehyde and quinoline-4-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2022, 48(2), 73–78. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.73-78
11. Slivka M., Onysko M. The Use of Electrophilic Cyclization for the Preparation of Condensed Heterocycles. *Synthesis.* 2021, 53(19), 3497–3512. Doi: 10.1055/s-0040-1706036.
12. Kut M., Onysko M. Synthesis of functionalized azolo(azino)quinazolines by electrophilic cyclization (microreview). *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021, 57, 528–530.
13. Krivovjaz A.O. Reactions of phenylselenium trihalides with 2-(2-propenylthio)-, 2-(2-propynylthio) thienopyrimidin-4(6)-ones and 1,3,4-oxadiazoles: *Abstract. dis. k. chem. Sciences:* 02.00.02, IOH NAS of Ukraine. Kyiv, 2005.
14. Kut M., Kut D., Onysko M., Lendel V. Aryltellurochlorination of 4,5-diaryl-substituted 3-allylthio-1,2,4-triazoles. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2022, 47(1), 88–92. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.88-92
15. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523, 211–223. Doi: 10.1002/jlac.19365230113.
16. Firoozi F., Javidnia K., Kamali M., Fooladi A., Foroumadi A., Shafiee A. Syntheses of substituted 1-methyl-2-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-nitropyrroles and 1-methyl-2-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)-4-nitropyrroles. *J. Heterocycl. Chem.* 1995, 32(1), 123–128. Doi: 10.1002/jhet.5570320121.

Стаття надійшла до редакції: 22.05.2023.

## COMPLEXES OF p-METHOXYPHENYLTELLURIUM TRICHLORIDE WITH ALLYL THIOETHERS OF 5-ARYL-1,3,4-OXADIAZOLE

Kut M., Kut D., Krivovjaz A., Onysko M., Lendel V.

Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine  
e-mail: [kutmykola@ukr.net](mailto:kutmykola@ukr.net)

1,3,4-Oxadiazole and its functional derivatives have a wide spectrum of biological activity. There are well-known examples of the use of oxadiazoles in materials science as high-energy molecules. Therefore, the synthesis of new functional derivatives based on them is an urgent problem. This paper describes the synthesis of allylic thioethers of 5-nitrophenyl-1,3,4-oxadiazole by the alkylation reaction of the corresponding thiones with allyl bromide in an alcohol-alkaline medium. Such thioethers were studied in reactions with phenylselenotrihalides, as a result of which

oxadiazolo[2,3-d][1,3,4]thiaselenazinium halides were synthesized. We investigated the interaction of the tellurium-containing analogue p-methoxyphenyltellurium trichloride with allylic thioethers of 5-nitrophenyl-1,3,4-oxadiazole. It was established that the reaction between p-methoxyphenyl tellurium trichloride and the investigated alkenyl thioethers within 8 hours occurs with the formation of adducts of the substrate-electrophile composition 1:1, regardless of the ratio of reagents. Attempts to change the polarity of the solvent, increase the reaction time, and change the temperature regime did not change the direction of the reaction. Based on the obtained experimental spectral data and elemental analysis data, the structure of the obtained complexes is proposed.

**Keywords:** p-methoxyphenyltellurium trichloride; 1,3,4-oxadiazole; allyl thioethers; organotellurium compounds; molecular complexes.

#### Referenses

1. Dagar P., Bhasin G., Srivastava R., Singh R. Oxadiazoles: moiety to synthesis and utilize. *J. Iran. Chem. Soc.* 2022, 19, 665–677. Doi: 10.1007/s13738-021-02335-4.
2. Boström J., Hogner A., Llinàs A., Wellner E., Plowright A.T. Oxadiazoles in Medicinal Chemistry. *J. Med. Chem.* 2012, 55(5), 1817–1830. Doi: 10.1021/jm2013248.
3. Osmaniye D., Görgülü S., Sağlık B.N., Levent S., Özkay Y., Kaplancıklı Z.A. Synthesis and biological evaluation of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives as anticancer agents and potential EGFR inhibitors. *J. Heterocycl. Chem.* 2022, 59(3), 518–532. Doi: 10.1002/jhet.4398.
4. Crispim-Neto J., de Mattos M.C.S. Tribromoisocyanuric acid as an alternative oxidant in the synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles from 1-acylthiosemicarbazides. *Tetrahedron Lett.* 2023, 121, 154494. Doi: 10.1016/j.tetlet.2023.154494.
5. Chaudhary T., Upadhyay P.K. A Review on Novel Synthesis Approaches and Biological Activities of 1,2,4-Oxadiazole and 1,3,4-Oxadiazole Tailored Compounds. *Curr. Org. Synt.* 2022, 19(6), 731–747. Doi: 10.2174/1570179419666220216122238.
6. Khan B.A., Hamdani S.S., Khalid M., Ashfaq M., Munawar K.S., Tahir M.N., Braga A.A.C., Shawky A.M., Alqahtani A.M., Abourehab M.A.S., Gabr G.A., Ibrahim M.A.A., Sidhom P.A. Exploring Probenecid Derived 1,3,4-Oxadiazole-Phthalimide Hybrid as  $\alpha$ -Amylase Inhibitor: Synthesis, Structural Investigation, and Molecular Modeling. *Pharmaceuticals.* 2023, 16, 424. Doi: 10.3390/ph16030424.
7. El Mansouri A., Lachhab S., Oubella A., Mehdi A., Neyts J., Jochmans D., Chiu W., Vangeel L., De Jonghe S., Morjani H., Ali M.A.A., Zahouily M., Sanghvi Y.S., Lazrek H.B. Synthesis, characterization, molecular docking, and anticancer activities of new 1,3,4-oxadiazole-5-fluorocytosine hybrid derivatives. *Journal of Molecular Structure.* 2023, 1272, 134135. Doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134135.
8. Kut M., Onysko M. Aryltellurium Trihalides in the Synthesis of Heterocyclic Compounds (Microreview). *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020, 56, 503–505. Doi: 10.1007/s10593-020-02688-3.
9. Kut M., Kut D., Onysko M. Regioselectivity of the tellurium-induced cyclisation of terminally substituted allyl, butenyl and propargyl thioethers of thienopyrimidine. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2022, 48(2), 54–60. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.54-60 (in Ukr.).
10. Sabo T., Kut D., Kut M., Onysko M., Lendel V. Telluro-induced cyclisation 2-(but-2-enylthio)quinolinecarbaldehyde and quinoline-4-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2022, 48(2), 73–78. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.73-78 60 (in Ukr.).
11. Slivka M., Onysko M. The Use of Electrophilic Cyclization for the Preparation of Condensed Heterocycles. *Synthesis.* 2021, 53(19), 3497–3512. Doi: 10.1055/s-0040-1706036.
12. Kut M., Onysko M. Synthesis of functionalized azolo(azino)quinazolines by electrophilic cyclization (microreview). *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021, 57, 528–530.
13. Krivovjaz A.O. Reactions of phenylselenium trihalogides with 2-(2-propenylthio)-, 2-(2-propynylthio) thienopyrimidin-4(6)-ones and 1,3,4-oxadiazoles: *Abstract. dis. k. chem. Sciences: 02.00.02, IOH NAS of Ukraine.* Kyiv, 2005.
14. Kut M., Kut D., Onysko M., Lendel V. Aryltellurochlorination of 4,5-diaryl-substituted 3-allylthio-1,2,4-triazoles. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2022, 47(1), 88–92. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.88-92 60 (in Ukr.).
15. Reichel L., Kirschbaum E. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Ann. Chem.* 1936, 523, 211–223. Doi: 10.1002/jlac.19365230113.
16. Firoozi F., Javidnia K., Kamali M., Fooladi A., Foroumadi A., Shafiee A. Syntheses of substituted 1-methyl-2-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-nitropyrroles and 1-methyl-2-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)-4-nitropyrroles. *J. Heterocycl. Chem.* 1995, 32(1), 123–128. Doi: 10.1002/jhet.5570320121.