

Е. О. Костырко, В. А. Ковтуненко, В. М. Кисель

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 2-БЕНЗАЗЕПИНОВ\*

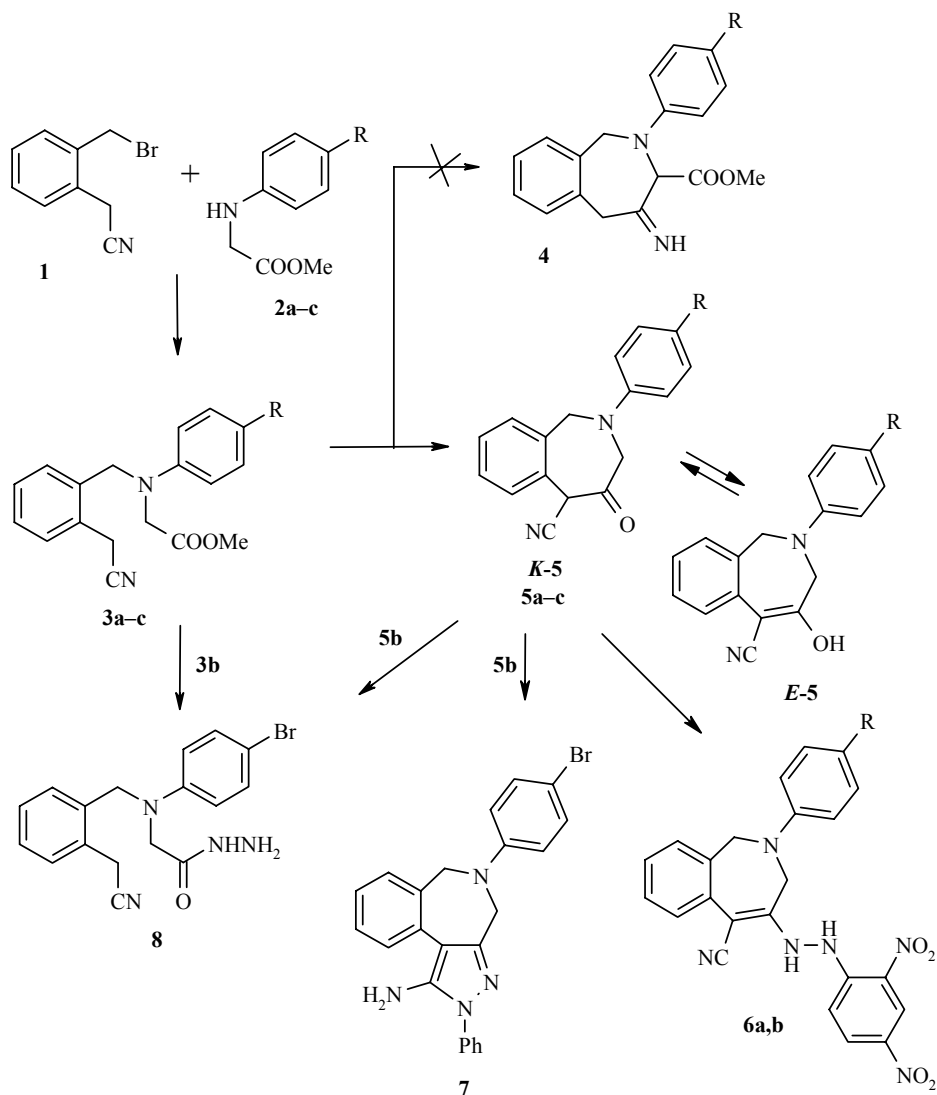
Циклизацией метиловых эфиров N-арил-N-(2-цианометилбензил)аминоуксусных кислот под действием метилата натрия получены 2-арил-4-гидрокси-2,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрилы и изучены их кетоенольная таутомерия и реакции с гидразинами.

**Ключевые слова:** 1-аминопиразоло[3,4-*d*][2]бензазепин, 2-бензазепины, кетоенольная таутомерия.

Внутримолекулярное ацилирование в *o*-функционализированных фенилацетонитрилах применялось нами ранее [2–4] в синтезе производных дибенз[*b,f*]азоциновой системы. В продолжение этих исследований, а также с учетом перспективности поиска биологической активности среди производных 2-бензазепина [5], в настоящей работе указанный подход применен к синтезу ранее неизвестных функционально замещенных 2-бензазепинов. Взаимодействием 2-бромметилфенилацетонитрила **1** с метил-N-ариламиноацетатом **2** в присутствии AcONa мы получили серию метил-N-арил-N-(2-цианометилбензил)-2-аминоацетатов **3**. При их нагревании в течение 1.5 ч в метанольном растворе метилата натрия можно было ожидать внутримолекулярной циклизации при участии цианогруппы (по Торпу [6]), приводящей к иминобензазепинам **4**, или образования цианобензазепинов **5** в результате сложноэфирной конденсации.

Отсутствие в ИК спектрах продуктов циклизации полос поглощения, отвечающих сложноэфирной, имино- или аминогруппам, и наличие интенсивных полос поглощения в области 2200 (сопряженная C≡N), 3160 (уширенная, O–H) и 1610 см<sup>-1</sup> (C=C) дало основание приписать им структуру **5**. Нитрилы **5** способны существовать в двух таутомерных формах – кетонной **K-5** и енольной **E-5**. Соединения **5** в растворах в ДМСО-*d*<sub>6</sub> существуют преимущественно в енольной форме **E-5**, о чем свидетельствует наличие в их спектрах ЯМР <sup>1</sup>H уширенного, исчезающего в присутствии D<sub>2</sub>O, синглета в области 11.39–11.46 м. д. (ОН). В то же время в растворах в CDCl<sub>3</sub> было зарегистрировано наличие двух форм.

\* Предыдущее сообщение см. [1].



2, 3, 5 a R = H, b R = Br, c R = Me; 6 a R = Br, b R = Me

Так, енольная (минорная) форма дает в сильнополюсной части спектров два синглета протонов метиленовых групп в области 4.43–4.49 (1-CH<sub>2</sub>) и 4.34–4.42 м. д. (3-CH<sub>2</sub>). Кетонная форма проявляется в виде двух АВ-спиновых систем диастереотопных протонов тех же метиленовых групп в области 4.94–5.00 (д) и 4.71–4.74 (д,  $J = 16$  Гц, C<sub>(1)</sub>), а также 4.06–4.14 (д) и 4.22–4.24 м. д. (д,  $J = 18$  Гц, C<sub>(3)</sub>). Метинный протон при атоме C<sub>(5)</sub> дает синглет в области 5.36–5.49 м. д. По интегральной интенсивности сигналов, отвечающих каждой из форм, определено их соотношение в равновесной смеси  $K-5 \rightleftharpoons E-5$ , равное 1:0.7. В ИК спектрах соединений 5 отмечены полосы в области 2200 (C≡N) и 3490 енольной формы и 2245 (C≡N) и 1735 см<sup>-1</sup> (C=O) кетонной формы.

## Физико-химические характеристики соединений 3–8

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т.пл., °С	Выход, %
		С	Н	N	Br		
<b>3a</b>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>73.61</u>	<u>6.22</u>	<u>9.72</u>		107	70
		73.45	6.16	9.52			
<b>3b</b>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>58.11</u>	<u>4.63</u>	<u>7.62</u>	<u>21.67</u>	96	84
		57.92	4.59	7.51	21.41		
<b>3c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>74.15</u>	<u>6.70</u>	<u>9.31</u>		112	71
		74.00	6.54	9.08			
<b>5a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	<u>77.90</u>	<u>5.48</u>	<u>10.86</u>		163	88
		77.84	5.38	10.68			
<b>5b</b>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O	<u>60.00</u>	<u>3.98</u>	<u>8.35</u>	<u>23.54</u>	163	68
		59.84	3.84	8.21	23.42		
<b>5c</b>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	<u>78.30</u>	<u>5.90</u>	<u>10.24</u>		145	82
		78.24	5.84	10.14			
<b>6a</b>	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	<u>53.05</u>	<u>3.33</u>	<u>16.24</u>	<u>15.52</u>	216	69
		52.99	3.29	16.12	15.33		
<b>6b</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	<u>63.21</u>	<u>4.48</u>	<u>18.54</u>		264	67
		63.15	4.42	18.41			
<b>7</b>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>4</sub>	<u>64.10</u>	<u>4.49</u>	<u>13.09</u>	<u>18.60</u>	195	83
		64.05	4.44	12.99	18.52		
<b>8</b>	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>4</sub> O	<u>54.74</u>	<u>4.63</u>	<u>15.20</u>	<u>21.58</u>	158	82
		54.70	4.59	15.01	21.41		

Наличие кетонной формы соединений **5** обуславливает их реакционную способность в конденсациях с гидразинами. Так, в стандартных условиях [7] соединения **5** легко вступают в реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином, однако продукты конденсации **6** существуют предпочтительно в энгидразинной форме, о чем свидетельствует низкочастотное расположение полосы C≡N (2190 см<sup>-1</sup>) в ИК спектрах и наличие двух однопротонных синглетов, обменивающихся в присутствии D<sub>2</sub>O протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (в ДМСО-d<sub>6</sub>). Интересно, что конденсация фенилгидразина с азепином **5b** не останавливалась на стадии образования соответствующего энгидразина (или гидразона) и в результате дальнейшего взаимодействия групп нитрильной и β-NH был получен 1-амино-5-(4-бромфенил)-2-фенил-2,4,5,6-тетрагидропиразоло[3,4-*d*]-2-бензазепин (**7**). В его ИК спектре наблюдаются полосы поглощения группы N–H и отсутствует нитрильное поглощение. Необходимо отметить, что пиразолы, аннелированные по грани [*d*] 2-бензазепиновой системы, обладают анксиолитическим действием и описаны в ряде патентов [8–11], но характер сочленения их с бензазепиновой системой иной.

Неожиданно, с расщеплением азепинового цикла, проходило взаимодействие азепина **5b** с 85% гидразингидратом – выделенный с высоким выходом продукт оказался 2-[N-(2-цианометилбензил)-N-(4-бромфенил)-амино]ацетгидразидом **8**. В его спектре ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются три двухпротонных синглета протонов метиленовых групп и сигналы протонов NH,

## Спектральные характеристики соединений 3–8

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		Спектр ЯМР $^1\text{H}$ ( $\text{DMCO-d}_6$ ), $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
	$\text{C}\equiv\text{N}$	Другие полосы	
<b>3a</b>	2240	1745 (C=O); 1200 (C–O)	3.67 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ); 4.00 (2H, с, $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 4.12 (2H, с, $\text{N-CH}_2\text{CO}$ ); 4.61 (2H, с, $\text{ArCH}_2\text{N}$ ); 6.57 (2H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 6.66 (1H, т, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.12 (2H, т, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.21–7.29 (3H, м, $\text{ArH}$ ); 7.42 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ )
<b>3b</b>	2240	1745 (C=O); 1200 (C–O)	3.67 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ); 3.99 (2H, с, $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 4.14 (2H, с, $\text{N-CH}_2\text{CO}$ ); 4.59 (2H, с, $\text{ArCH}_2\text{N}$ ); 6.53 (2H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.17–7.30 (5H, м, $\text{ArH}$ ); 7.43 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ )
<b>3c</b>	2240	1740 (C=O); 1200 (C–O)	2.19 (3H, с, $\text{ArCH}_3$ ); 3.65 (3H, с, $\text{OCH}_3$ ); 3.98 (2H, с, $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 4.06 (2H, с, $\text{N-CH}_2\text{CO}$ ); 4.57 (2H, с, $\text{ArCH}_2\text{N}$ ); 6.50 (2H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 6.92 (2H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.22–7.29 (3H, м, $\text{ArH}$ ); 7.41 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ )
<b>5a</b>	2200	1610 (C=C); 3160 (OH)	4.43 (2H, с, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$ ); 4.51 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$ ); 6.61 (1H, т, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 6.73 (2H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.08 (3H, т, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.20 (1H, т, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.32 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.42 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 11.39 (1H, с, OH)
<b>5b</b>	2210	1590 (C=C); 3150 (OH)	4.43 (2H, с, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$ ); 4.52 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$ ); 6.69 (2H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.09 (1H, т, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.17–7.23 (3H, м, $\text{ArH}$ ); 7.33 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.42 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 11.46 (1H, с, OH)
<b>5c</b>	2200	1590 (C=C); 3120 (OH)	2.14 (3H, с, $\text{ArCH}_3$ ); 4.38 (2H, с, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$ ); 4.48 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$ ); 6.62 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 6.88 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.06–7.20 (4H, м, $\text{ArH}$ ); 7.28 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.40 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 11.40 (1H, с, OH)
<b>6a</b>	2200	1600 (C=C); 3300 (NH)	3.87 (2H, с, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$ ); 4.16 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$ ); 6.91–6.93 (2H, м, $\text{ArH}$ ); 7.01 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 7.19–7.37 (6H, м, $\text{ArH}$ ); 8.16 (1H, д, $J = 8$ , $\text{ArH}$ ); 8.90 (1H, с, $\text{ArH}$ ); 9.72 (1H, с, NH); 10.56 (1H, с, NH)
<b>6b</b>	2200	1600 (C=C); 3300 (NH)	2.20 (3H, с, $\text{ArCH}_3$ ); 3.83 (2H, с, $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$ ); 4.12 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$ ); 6.88–6.99 (5H, м, $\text{ArH}$ ); 7.17–7.23 (1H, м, $\text{ArH}$ ); 7.30–7.35 (3H, м, $\text{ArH}$ ); 8.10–8.13 (1H, м, $\text{ArH}$ ); 8.87 (1H, с, $\text{ArH}$ ); 9.70 (1H, с, NH); 10.55 (1H, с, NH)
<b>7</b>		1590 (C=C); 3320, 3420 (NH)	4.47 (4H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}_2$ , $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$ ); 5.46 (2H, с, $\text{NH}_2$ ); 6.88 (2H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.13 (1H, т, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.26–7.32 (3H, м, $\text{ArH}$ ); 7.39 (1H, т, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.52–7.64 (6H, м, $\text{ArH}$ )
<b>8</b>	2240	1650 (C=O); 3300*, 3520 NH	3.89 (2H, с, $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 4.01 (2H, с, $\text{NCH}_2\text{CO}$ ); 4.16 (2H, с, $\text{NH}_2$ ); 4.62 (2H, с, $\text{ArCH}_2\text{N}$ ); 6.52 (2H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.08 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 7.18–7.27 (4H, м, $\text{ArH}$ ); 7.42 (1H, д, $J = 7$ , $\text{ArH}$ ); 9.18 (1H, с, NH)

\* Интенсивная полоса

которые обмениваются с D<sub>2</sub>O, а ИК спектры характеризуются присутствием полос NH и C=O амидного типа. Строение этого соединения доказано его идентичностью с образцом, полученным в независимом синтезе гидразиолизом аминоэфира **3b**.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе SP3-300 Pye-Unicam (таблетки KBr). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на приборе Bruker WP-100 SY (100 МГц) и Varian VXR-300 (300 МГц), внутренний стандарт ТМС. Соединение **6b** перекристаллизовано из этилового спирта, остальные – из 2-пропанола. Температуры плавления синтезированных соединений определены на нагревательном приборе типа Voetius и не подвергались коррекции. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений представлены в табл. 1 и 2.

**Метил-N-арил-N-(2-цианометилбензил)-2-аминоацетаты 3a-c** (общая методика). Смесь 60 ммоль (2-бромметилфенил)ацетонитрила **1**, 14.6 г (60 ммоль) метилового эфира N-(арил)глицина **2** и 24.6 г (300 ммоль) ацетата натрия в 160 мл 2-пропанола кипятят при перемешивании 6 ч. Реакционную смесь охлаждают, фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель при пониженном давлении, остаток растирают с холодной водой, твердое вещество отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из 2-пропанола.

**2-Арил-4-гидрокси-1,3-дигидро-1H(2)-бензазепин-5-карбонитрилы 5a-c** (общая методика). К раствору метилата натрия, полученному растворением 1.15 г (50 ммоль) металлического натрия в 80 мл метанола, добавляют 10.54 г (33 ммоль) соответствующего соединения **3**. Реакционную смесь кипятят 1.5 ч, охлаждают, при перемешивании добавляют 150 мл воды и нейтрализуют уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из 2-пропанола.

**4-Гидрокси-2-фенил-2,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрил (5a)**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)\*, δ, м. д. (J, Гц): 4.14 (1H, д, J = 18, C<sub>(3)</sub>H<sub>B</sub>) (K); 4.23 (1H, д, J = 18, C<sub>(3)</sub>H<sub>A</sub>) (K); 4.42 (1.4H, с, C<sub>(3)</sub>H<sub>2</sub>) (E); 4.49 (1.4H, с, C<sub>(1)</sub>H<sub>2</sub>) (E); 4.74 (1H, д, J = 16, C<sub>(1)</sub>H<sub>B</sub>) (K); 5.04 (1H, д, J = 16, C<sub>(1)</sub>H<sub>A</sub>) (K); 5.46 (1H, с, C<sub>(5)</sub>H) (K); 6.75–6.82 (5.1 H, м, ArH); 6.90 (1.7 H, т, J = 7, ArH); 7.16–7.53 (6.8 H, м, ArH); 7.64 (1.7 H, д, J = 7, ArH).

**2-(4-Бромфенил)-4-гидрокси-2,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрил (5b)**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)\*, δ, м. д. (J, Гц): 4.06 (1H, д, J = 18, C<sub>(3)</sub>H<sub>B</sub>) (K); 4.24 (1H, д, J = 18, C<sub>(3)</sub>H<sub>A</sub>) (K); 4.39 (1.4H, с, C<sub>(3)</sub>H<sub>2</sub>) (E); 4.47 (1.4H, с, C<sub>(1)</sub>H<sub>2</sub>) (E); 4.74 (1H, д, J = 16, C<sub>(1)</sub>H<sub>B</sub>) (K); 4.95 (1H, д, J = 16, C<sub>(1)</sub>H<sub>A</sub>) (K); 5.36 (1H, с, C<sub>(5)</sub>H) (K); 6.64–6.70 (3.4H, м, ArH); 7.19–7.29 (3.4H, м, ArH); 7.33–7.43 (5.1H, м, ArH); 7.52–7.64 (1.7H, м, ArH).

**4-Гидрокси-2-(4-метилфенил)-2,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрил (5c)**. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2200 (с) E, 2245 (сл.) K (C≡N); 1735 (C=O) K, 3490 (OH) E. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 2.18 (2.1H, с, CH<sub>3</sub>) E; 2.28 (3H, с, CH<sub>3</sub>) K; 4.07 (1H, д, J = 18, C<sub>(3)</sub>H<sub>B</sub>) K; 4.22 (1H, д, J = 18, C<sub>(3)</sub>H<sub>A</sub>) K; 4.34 (2H, с, C<sub>(3)</sub>H<sub>2</sub>) E; 4.43 (2H, с, C<sub>(1)</sub>H<sub>2</sub>) E; 4.71 (1H, д, J = 16, C<sub>(1)</sub>H<sub>B</sub>) K; 5.00 (1H, д, J = 16, C<sub>(1)</sub>H<sub>A</sub>) K; 5.49 (1H, с, C<sub>(5)</sub>H) K; 6.68–6.73 (3.4 H, м, ArH); 6.95–6.97 (3.4H, м, ArH); 7.10–7.42 (5.1H, м, ArH); 7.50–7.64 (1.7H, м, ArH).

**2-(4-Бромфенил)-4-(2,4-динитрофенилгидразино)-1,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрил (6a)**. К смеси 0.26 г (1.3 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина и 1 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании добавляют последовательно 1.5 мл воды и 5 мл этанола. К приготовленной смеси прибавляют раствор 0.34 г (1 ммоль) 2-бензазепина **5b** в минимальном количестве этанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола.

**4-[2-(2,4-Динитрофенил)гидразино]-2-(4-метилфенил)-2,3-дигидро-1H-2-бензазепин-5-карбонитрил (6b)** получают аналогично из соединения **5c**.

\* Интегральные интенсивности сигналов приведены по отношению к протонному поглощению кетонной формы K.

**1-Амино-5-(4-бромфенил)-2-фенил-2,4,5,6-тетрагидропиразоло[3,4-*d*]-2-бензазепин (7).** К раствору 0.34 г (1 ммоль) 2-бензазепина **5b** в 10 мл 2-пропанола добавляют 0.11 мл (1 ммоль) фенилгидразина, смесь кипятят 2 ч, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, кристаллизуют из 2-пропанола.

**N-4-Бромфенил-N-(2-цианометилбензиламино)ацетгидразид 8.** К раствору 0.34 г (1 ммоль) бензазепина **5b** в 10 мл 2-пропанола добавляют 1 мл (17 ммоль) 85% гидразингидрата. Реакционную смесь кипятят 4 ч, охлаждают, прибавляют ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывают, кристаллизуют из 2-пропанола.

Это же соединение получают в таких же условиях исходя из эфира **3b**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Кисель, Е. О. Костырко, В. А. Ковтуненко, *ХГС*, 999 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 878 (1999)].
2. В. А. Ковтуненко, В. М. Кисель, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев, *ХГС*, 1000 (1988). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **24**, 826 (1988)].
3. В. М. Кисель, В. А. Ковтуненко, А. В. Туров, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев, *ХГС*, 109 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 92 (1991)].
4. В. М. Кисель, В. А. Ковтуненко, А. В. Туров, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев, *Укр. хим. журн.*, **56**, 749 (1990).
5. S. Kasparek, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **17**, 45 (1974).
6. Ф. С. Бабичев, Ю. А. Шаранин, В. П. Литвинов, В. К. Промоненко, Ю. М. Воловенко, *Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и C–H, O–H и S–H групп*, Наукова думка, Киев, 1985, с. 53.
7. Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл, *Идентификация органических соединений*, Мир, Москва, 1983, с. 185.
8. W. Gschwend, US Pat. 3939271; *Chem. Abstr.*, **84**, 150623 (1976).
9. W. Gschwend, Ger. Pat. 2543382; *Chem. Abstr.*, **84**, 135650 (1976).
10. W. Gschwend, Ger. Pat. 2524048; *Chem. Abstr.*, **84**, 121822 (1976).
11. W. Gschwend, US Pat. 4028381; *Chem. Abstr.*, **87**, 117854 (1977).

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина  
e-mail: kvm@sbet.com  
e-mail: vkovtunenko@hotmail.com

Поступило 23.04.2003  
После доработки 29.03.2006