

М. С. Фрасинюк, А. В. Туров, В. П. Хиля

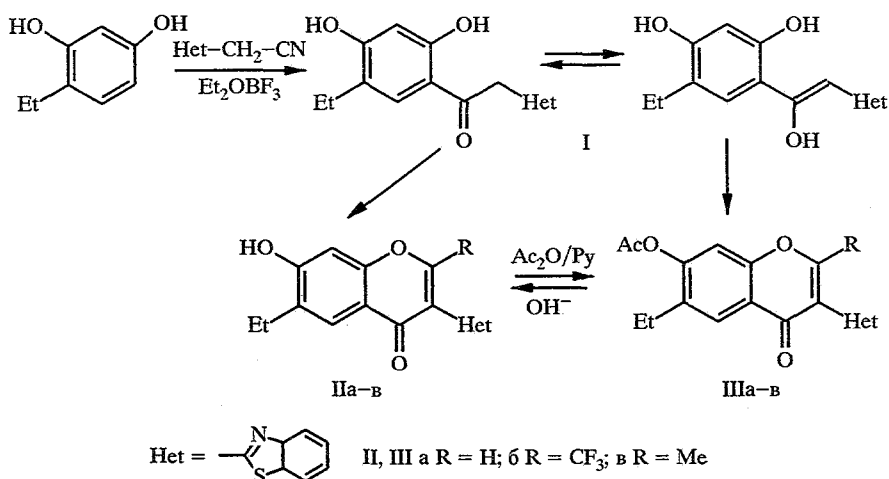
ХИМИЯ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ ИЗОФЛАВОНОВ

22\*. РЕАКЦИЯ МАННИХА В РЯДУ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ И БЕНЗТИАЗОЛЬНЫХ АНАЛОГОВ ИЗОФЛАВОНОВ

Взаимодействием 2-(2,4-дигидрокси-5-этилфенацил)бензтиазола с триэтилортоформиадом или ангидридами карбоновых кислот синтезированы новые 3-(2-бензтиазолил)хромоны. Аминометилированием последних, а также известных 3-(2-бензимидазолил)хромонов замещенными 1,1-диаминометанами получены основания Манниха.

Известно, что весьма активными стимуляторами центральной нервной системы и дыхательных путей оказались N-замещенные аминометильные производные как флавоноидов, так и изофлавоноидов [2, 3]. Эти же соединения проявляют высокую антиконвульсивную, противоаллергическую и болеутоляющую активность.

В настоящей работе мы осуществили синтез бензтиазольных аналогов изофлавонов, содержащих фрагмент 4-этилрезорцина, а также изучили возможность аминометилирования бензтиазольных и бензимидазольных аналогов изофлавонов. Конденсацией 4-этилрезорцина с 2-бензтиазолилацетонитрилом в модифицированных условиях реакции Геша получен 2-(2,4-дигидрокси-5-этилфенацил)бензтиазол (I). Для этого кетона, как и для синтезированного ранее его 5-пропилзамещенного аналога [4], в растворе ДМСО характерно явление keto-енольной таутомерии. Это подтверждается наличием в его спектре ПМР (в растворе ДМСО-D<sub>6</sub>) сигналов протонов кетонной и енольной форм. Учитывая интегральную интенсивность не обменивающихся протонов в положениях 3 и 6 фенольной части для обеих форм, мы нашли, что кетон I в условиях измерения спектра ПМР енолизируется на 85%.

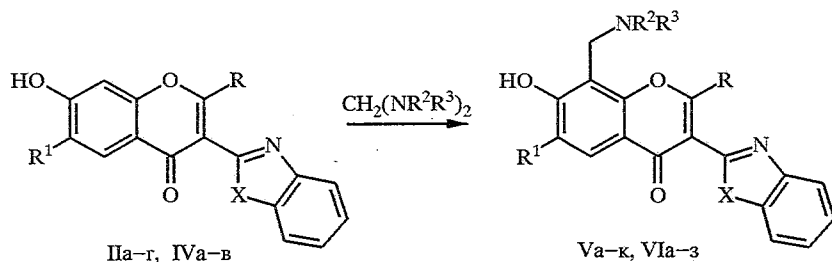


\* Сообщение 21 см. [1].

Взаимодействием соединения I с триэтилортоформиатом, а также с ангидридами трифторуксусной и уксусной кислот в пиридине получены 3-(2-бензтиазолил)-7-гидрокси-6-этилхромон (IIa), его аналог с трифторметильной группой (IIб) в положении 2 хромонового ядра и ацелированный 2-метилзамещенный аналог (IIIв).

Хромоны IIa—б под воздействием уксусного ангидрида легко ацелируются в пиридине по группе 7-ОН с образованием 7-ацетоксипроизводных IIIa,б соответственно; 7-ацетоксихромоны IIIa,в в результате взаимодействия с эквивалентным количеством водно-спиртового раствора NaOH легко превращаются в свободные 7-гидроксихромоны IIa,в.

Для синтезированных соединений IIa—в, а также их известных аналогов — 5-пропилзамещенного (IIIг) [4] и 2-бензимидазолилпроизводных (IVa—в) [5] изучена реакция аминометилирования с целью получения оснований Манниха, содержащих остатки вторичных аминов. При попытке синтеза этих продуктов на основе указанных 3-бензтиазолилхромонов классическим способом — кипячением амина, формалина и хромона в спирте или диоксане в течение 6...8 ч реакция не увенчалась успехом. Поэтому мы решили использовать для этой цели аминали наиболее доступных вторичных аминов — диметиламина, диэтиламина, морфолина и пиперидина, впервые предложенные в работах [6, 7]. Мы установили, что реакция с бис(диметиламино)метаном протекает в течение 0,5...1 ч, несколько более продолжительное нагревание необходимо для завершения реакции с бис(диэтиламино)метаном, а в случае проведения реакции с 4,4'-метиленисморфолином или 1,1'-метилениспиперидином необходимо кипячение около 3,5...4 ч.



IIa—г, Va—к X = S; IVa,б, VIa—е X = NCH<sub>3</sub>; IVв, VIж,з X = NH; IIa, IVa,в, Va—г, VIa—в,ж,з R = H; IIб,г, Vд,к R = CF<sub>3</sub>; IVб, Ve—и, VIг—е R = CH<sub>3</sub>; IIa—в, IVa—в, Va—и, VIa—з R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IIг, Vк R<sup>1</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; Va,д,е,к R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>; Vб,ж, VIa,г,ж R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Vв,з, VIб,д,з R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; Vг,и, VIв,е R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

В результате кипячения 3-(2-бензтиазолил)хромонов IIa—г, а также 3-(2-бензимидазолил)хромонов IVa—в с указанными аминами в диоксане нами получены основания Манниха Va—к и VIa—з, содержащие в положении 8 хромонового цикла остатки вторичных аминов.

В спектрах ПМР синтезированных продуктов Va—к и VIa—з, в отличие от исходных соединений IIa—г и IVa—в, отсутствуют сигналы 8-Н хромонового цикла — вместо них появляются сигналы протонов аминальных заместителей. Следует отметить, что в случае 3-(2-бензимидазолил)-7-гидрокси-6-этилхромона (IVв) были получены только моноаминотильные производные VIж,з, аминотилирование группы NH бензимидазола не наблюдалось даже при значительном избытке алкилирующего реагента.

Характеристика 3-(2-бензазолл)хромонов Па—в, Ша—в, Va—к, VIa—з

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
		N	S		
Па	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S	<u>4,20</u>	<u>9,70</u>	319...321	92
		4,33	9,91		
Пб	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S	<u>3,78</u>	<u>8,40</u>	249...251	93
		3,58	8,19		
Пв	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S	<u>4,15</u>	<u>9,50</u>	295...297	65
		4,27	9,30		
Ша	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>4,00</u>	<u>8,95</u>	255...257	75
		3,83	8,78		
Шб	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>3,23</u>	<u>7,40</u>	137...138	70
		3,45	7,68		
Шв	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	<u>3,37</u>	<u>8,30</u>	128...130	98
		3,69	8,45		
Va	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>7,36</u>	<u>8,43</u>	210...212	85
		7,52	8,50		
Vб	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,65</u>	<u>7,70</u>	144...145	70
		6,86	7,85		
Vв	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>6,55</u>	<u>7,48</u>	201...203	73
		6,63	7,59		
Vг	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,80</u>	<u>7,67</u>	209...210	72
		6,66	7,62		
Vд	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,21</u>	<u>7,35</u>	150...152	65
		6,25	7,15		
Ve	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,96</u>	<u>8,20</u>	234...236	90
		7,10	8,13		
Vж	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,70</u>	<u>6,45</u>	190...192	78
		6,63	7,59		
Vз	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>6,55</u>	<u>7,20</u>	249...250	87
		6,42	7,34		
Ви	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,40</u>	<u>7,32</u>	245...246	82
		6,45	7,38		
Vк	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	<u>6,28</u>	<u>7,16</u>	147...149	70
		6,06	6,93		
VIa	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>10,50</u>		142...143	73
		10,36			
VIб	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<u>9,92</u>		247...249	90
		10,02			
VIв	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>10,40</u>		220...222	88
		10,06			
VIг	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>9,80</u>		187...188	68
		10,02			
VIд	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>9,60</u>		207...209	82
		9,69			
VIе	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>9,65</u>		196...197	75
		9,74			
VIж	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<u>10,80</u>		190...192	60
		10,73			
VIз	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<u>10,30</u>		210...211	66
		10,36			

Данные спектров ПМР\*,  $\delta$ , м. д., 3-(2-бензазолил)хромонов IIa—в, IIIa—в, Va—к, VIa—з

Соединение	Остаток хромона						Het <sup>3</sup>	
	2-R, с	5-H, 1H, с	6-R <sup>1</sup> 3H, т и 2H, к <sup>2</sup>	7-OH/7-OAc, с	8-H/8-CH <sub>2</sub> N, с	R <sup>2</sup> R <sup>3</sup>	4- и 7-H, 2H, м	5- и 6-H, 2H, м
1	2	3	4	5	6	7	8	9
IIa	9,28 (1H)	7,88	1,19 и 2,63	11,07 (1H)	6,97 (1H)		8,12	7,46
IIб	—	7,84	1,19 и 2,67	11,34 (1H)	7,01 (1H)		8,16	7,56
IIв	2,99 (3H)	7,88	1,21 и 2,66	10,96 (1H)	6,93 (1H)		8,08	7,79
IIIa	9,24 (1H)	8,27	1,30 и 2,69	2,39 (1H)	7,44 (1H)		8,02	7,50
IIIб	—	8,15	1,27 и 2,68	2,40 (3H)	7,44 (1H)		7,97	7,50
IIIв	2,33 (3H)	7,88	1,24 и 2,59	2,43 (3H)	6,95 (1H)		8,02	7,46
Va	9,14 (1H)	8,07	1,29 и 2,73	* <sup>4</sup>	4,03 (2H)	2,44 (6H, с, 2NCH <sub>3</sub> )	7,96	7,43
Vб	9,13 (1H)	8,04	1,25 и 2,71	11,83 (1H)	4,12 (2H)	2,71 (4H, к, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,17 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> )* <sup>5</sup>	8,02	7,43
Vв	9,16 (1H)	8,08	1,29 и 2,70	* <sup>4</sup>	4,09 (2H)	2,70 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 3,86 (4H, м, 2OCH <sub>2</sub> )	7,97	7,44
Vг	9,14 (1H)	8,06	1,29 и 2,72	11,12 (1H)	4,04 (2H)	2,72 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,70 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> )	8,00	7,44
Vд	—	7,94	1,26 и 2,71	10,81 (1H)	4,00 (2H)	2,44 (6H, с, 2NCH <sub>3</sub> )	8,12	7,47
Ve	3,00 (3H)	7,79	1,19 и 2,64	* <sup>4</sup>	4,11 (2H)	2,45 (6H, с, 2NCH <sub>3</sub> )	8,07	7,47
Vж	3,02 (3H)	7,98	1,25 и 2,72	11,57 (1H)	4,09 (2H)	2,67 (4H, к, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,18 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> )* <sup>5</sup>	8,00	7,43
Vз	3,01 (3H)	7,82	1,20 и 2,61	* <sup>4</sup>	4,09 (2H)	2,61 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 3,68 (4H, м, 2OCH <sub>2</sub> )	8,07	7,47

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vи	3,03 (3H)	8,00	2,71 и 1,28	* <sup>4</sup>	4,02 (2H)	2,70 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,66 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> )	7,42	8,02
Vк	—	7,68	0,91; 1,58; 2,56	* <sup>4</sup>	4,17 (2H)	2,58 (6H, с, 2NCH <sub>3</sub> )	8,16	7,54
VІа	8,60 (1H)	7,79	1,19 и 2,75	* <sup>4</sup>	4,19 (2H)	2,71 (4H, к, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,13 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> )* <sup>5</sup>	7,63	7,28
VІб	8,64 (1H)	7,85	1,21 и 2,63	* <sup>4</sup>	4,10 (2H)	2,63 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 3,68 (4H, м, 2OCH <sub>2</sub> )	7,63	7,27
VІв	8,61 (1H)	7,81	1,19 и 2,63	* <sup>4</sup>	4,10 (2H)	2,63 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,56 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> )	7,62	7,27
VІг	2,44 (3H)	7,91	1,26 и 2,71	11,39 (1H)	4,10 (2H)	2,71 (4H, к, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,19 (6H, т, 2CH <sub>3</sub> )* <sup>5</sup>	7,79	7,33
VІд	2,46 (3H)	7,93	1,25 и 2,70	* <sup>4</sup>	4,06 (2H)	2,70 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 3,82 (4H, м, 2OCH <sub>2</sub> )	7,80	7,34
VІе	2,44 (3H)	7,90	1,26 и 2,72	* <sup>4</sup>	4,01 (2H)	2,72 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,66 (6H, м, 3CH <sub>2</sub> )	7,76	7,35
VІж	9,17 (1H)	8,02	1,21 и 2,75	12,20 (1H)	4,13 (2H)	2,73 (4H, к, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 1,19 (4H, т, 2CH <sub>3</sub> )* <sup>5</sup>	7,64	7,28
VІз	9,19 (1H)	8,06	1,31 и 2,71	11,95 (1H)	4,09 (2H)	2,71 (4H, м, 2NCH <sub>2</sub> )* <sup>5</sup> , 3,83 (4H, м, 2OCH <sub>2</sub> )	7,77	7,30

\* Спектры соединений Vа—в, Vе,з,к, VІа—г измерены в растворе ДМСО-D<sub>6</sub>, остальных — в растворе CDCl<sub>3</sub>.

\*<sup>2</sup> Для соединения Vк (R<sup>1</sup> = Pr) сигналы протонов имеют следующий вид: 0,91 (3H, т, CH<sub>3</sub>), 1,58 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 2,56 (2H, т, CH<sub>2</sub>).

\*<sup>3</sup> Для соединений VІа—е (X = NCH<sub>3</sub>) сигнал протонов группы N—CH<sub>3</sub> имеет вид трехпротонного синглета в области 3,68...3,70 м. д.

\*<sup>4</sup> Точное положение сигналов протонов группы 7-ОН хромонового цикла и группы NH (соединения VІж,з) установить не удается из-за их сильного уширения.

\*<sup>5</sup> Интегральная интенсивность протонов приведена после вычитания интегральной интенсивности протонов группы 6-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

В условиях измерения спектров ПМР диэтиламинотетрагидрохромон Vб, ж и VIа, г, ж сигналы протонов этильных групп аминного остатка и заместителя в положении 6 хромонового цикла наблюдаются в виде двух близко расположенных триплетов, в связи с чем возможно вычислить только их общую интегральную интенсивность (6H и 9H соответственно). В случае морфолинометилпроизводных Vв, з, VIб, д, з, а также пиперидинотетрагидрохромон VIг, и, VIв, е сигналы протонов групп 6-CH<sub>2</sub> и NCH<sub>2</sub> наблюдаются в области 2,61...2,72 м. д. (6H) в виде общего мультиплета.

Полученные основания Манниха представляют собой кристаллические вещества, легко растворимые в органических растворителях и в разбавленных минеральных кислотах.

Таким образом, аминали вторичных аминов могут быть использованы как эффективные реагенты для селективного С-аминометилирования гетероаналогов изофлавонов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций и оценку чистоты полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. В качестве элюента использовали смеси хлороформа и метанола (9 : 1; 19 : 1), а для оснований Манниха — также этилацетат. Спектры ПМР измерены на приборе Bruker WP-100SY с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт ТМС.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1, данные спектров ПМР — в табл. 2.

**2-(2,4-Дигидрокси-5-этилфенил)бензтиазол (I).** Соединение I получают аналогично его аналогу II по известной методике [4] из 14,5 г (105 ммоль) 4-этилрезорцина, 17,4 г (100 ммоль) 2-бензтиазолилacetонитрила и 120 мл эфира трехфтористого бора. Выход 21 г (67%). Желтоватые кристаллы с  $T_{пл} = 216...217^{\circ}C$  (из изопропанола). Спектр ПМР (DMSO-d<sub>6</sub>), сигналы протонов кетоформы: 11,91 (0,15H, с, 2-OH); 6,36 (0,15H, с, 3-H); 10,72 (0,15H, с, 4-OH); 7,78 (0,15H, с, 6-H); 4,93 (0,30H, с, COCH<sub>2</sub>-); енольной формы: 12,59 (0,85H, с, 2-OH); 6,26 (0,85H, с, 3-H); 10,04 (0,85H, с, 4-OH); 7,35 (0,85H, с, 6-H); 13,92 (0,85H, с, OH енола); 6,69 (0,85H, с, CH енола); для обоих таутомеров сигналы протонов бензтиазольного заместителя Нет: 7,90 (2H, м, 4- и 7-H); 7,35 (2H, м, 5- и 6-H); сигналы протонов Et: 2,49 (2H, к, CH<sub>2</sub>); 1,14 м. д. (3H, т, CH<sub>3</sub>). Найдено, %: N 4,57; S 10,13. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: N 4,47; S 10,23.

**3-(2-Бензтиазолил)-7-гидрокси-5-этилхромон (IIа).** Раствор 15,65 г (50 ммоль) кетона I в 50 мл пиридина, 50 мл триэтилортоформиата и 1 мл пиперидина выдерживают 6...8 ч при 120...130 °С. Реакционную смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают изопропанолом и кристаллизуют из пиридина.

**3-(2-Бензтиазолил)-7-гидрокси-2-трифторметил-5-этилхромон (IIб).** К раствору 1,6 г (5 ммоль) кетона I в минимальном объеме пиридина добавляют при охлаждении льдом 1,4 г (10 ммоль) трифторуксусного ангидрида, выдерживают сутки при комнатной температуре. Реакционную смесь далее выливают на лед, выпавшие кристаллы отфильтровывают и кристаллизуют из ацетонитрила.

**7-Ацетокси-3-(2-бензтиазолил)-5-этилхромон (IIIа).** К раствору 1,62 г (5 ммоль) хромона IIа в 5 мл пиридина добавляют 0,7 мл (7,5 ммоль) уксусного ангидрида и полученную смесь выдерживают ~16 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают изопропанолом и кристаллизуют из уксусного ангидрида.

**7-Ацетокси-3-(2-бензтиазолил)-2-трифторметил-5-этилхромон (IIIб).** Соединение IIIб получают аналогично хромону IIIа из 1,57 г (4 ммоль) хромона I, 2 мл пиридина и 0,6 мл (6,4 ммоль) уксусного ангидрида. Кристаллизуют из петролейного эфира.

**7-Ацетокси-3-(2-бензтиазолил)-2-метил-5-этилхромон (IIIв).** Соединение IIIв получают аналогично хромону IIIб из 3,13 г (10 ммоль) кетона I 4,7 мл уксусного ангидрида; кристаллизуют из петролейного эфира.

**3-(2-Бензтиазолил)-7-гидрокси-2-метил-5-этилхромон (IIIв).** Растворяют при нагревании 8,28 г (20 ммоль) хромона IIIв в 100 мл этилового спирта, добавляют 20 мл 1 н. раствора NaOH, кипятят 3...4 мин, нейтрализуют раствором соляной кислоты до pH 7...8. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и кристаллизуют из смеси диметилформамид—вода.

Общая методика аминометилирования хромонов Па—г и IVa—в. Кипятят 3 ммоль хромона, 10 мл абсолютного диоксана, 0,45 мл (3,3 ммоль) бис(диметиламино)метана или 1 мл бис(диэтиламино)метана, бис(морфолино)метана, бис(пиперидино)метана до растворения хромона, затем продолжают кипячение 20...30 мин. Диоксан упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из подходящего растворителя (петролейного эфира, толуола, диоксана или их смесей). Получают продукты Va—к, VIa—з.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрасинюк М. С., Хиля В. П. // ХГС. — 1997. — № 10. — С. 1377.
2. Da Re P., Verlicchi L. // Ann. Chim. Ital. — 1960. — Vol. 50. — P. 1273.
3. Da Re P., Verlicchi L., Setnikar I. // J. Org. Chem. — 1960. — Vol. 25. — P. 1097.
4. Горбуленко Н. В., Фрасинюк М. С., Хиля В. П. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 464.
5. Фрасиню М. С., Горбуленко Н. В., Хиля В. П. // ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1237.
6. Kallay F., Janzso G. // Tetrah. Lett. — 1978. — Vol. 16. — P. 1443.
7. Kallay F., Janzso G., Egyed I. // Flavonoids. Bioflavonoids. Proc. Hung. Bioflavonoid Symp. 5th. — 1977. — P. 235; C. A. — 1978. — Vol. 89. — 43029.

Киевский университет им. Тараса Шевченко,  
Киев 252033, Украина  
e-mail: ovi@bhfz.kiev.ua

Поступило в редакцию 19.06.97  
После переработки 10.11.97