



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07D 487/22 (2022.05); C08K 5/3477 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021122978, 29.07.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.07.2021

Дата регистрации:
09.01.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.07.2021

(45) Опубликовано: 09.01.2023 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

450075, Респ. Башкортостан, г. Уфа, пр-кт
Октября, 141, ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ
И КАТАЛИЗА УФИЦ РАН

(72) Автор(ы):

Ибрагимов Асхат Габдрахманович (RU),
Рахимова Елена Борисовна (RU),
Кирсанов Виктор Юрьевич (RU),
Кадикова Гульнара Назифовна (RU),
Джемилева Лиля Усеиновна (RU),
Дьяконов Владимир Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ УФИМСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2730493C1, 24.08.2020.

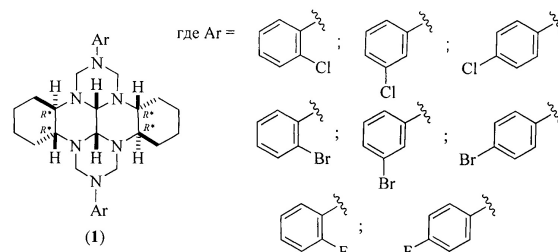
US4904779A, 27.02.1990. Dzhemilev, Usein M.;
Ibragimov, Askhat G.; Kirsanov, Victor Yu.;
Mescheryakova, Ekaterina S.; Rakhimova, Elena
B., Stereochemical outcome of perhydro
hexaazadibenzotetracene formation from trans-
1,2-diaminocyclohexane, Mendelev
Communications, vol. 30, 3, p. 308 - 310, 2020.

(54) (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9 БИС(ГАЛОГЕНФЕНИЛ)ОКТАДЕКАГИДРО-1Н,8Н-
2,3а,7b,9,10а,14b-ГЕКСААЗАДИБЕНЗО[f,g,ор]ТЕТРАЦЕНЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения
(3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис
(галогенфенил)октадекагидро-1Н,8Н-
2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[f,g,ор]
тетраценов общей формулы (1). Технический
результат: разработан способ получения
гетероциклов с транс-1,2-
диаминоциклогексановым фрагментом, которые
могут найти применение в качестве соединений-
кандидатов для разработки препаратов с
противоопухолевой активностью и
антипролиферативным действием, а также в

качестве N-содержащих хиральных лигандов,
бифункциональных и каталитических систем для
энантиоселективных превращений. 1 табл., 1 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C07D 487/22 (2022.05); C08K 5/3477 (2022.05)(21)(22) Application: **2021122978, 29.07.2021**(24) Effective date for property rights:
29.07.2021Registration date:
09.01.2023

Priority:

(22) Date of filing: **29.07.2021**(45) Date of publication: **09.01.2023** Bull. № 1

Mail address:

**450075, Resp. Bashkortostan, g. Ufa, pr-kt
Oktyabrya, 141, INSTITUT NEFTEKHIMII I
KATALIZA UFITS RAN**

(72) Inventor(s):

**Ibragimov Askhat Gabdrakhmanovich (RU),
Rakhimova Elena Borisovna (RU),
Kirsanov Viktor Yurevich (RU),
Kadikova Gulnara Nazifovna (RU),
Dzhemileva Lilya Useinovna (RU),
Dyakonov Vladimir Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE
BYUDZHETNOE NAUCHNOE
UCHREZHDENIE UFIMSKIY FEDERALNYI
ISSLEDOVATELSKIY TSENTR ROSSIJSKOY
AKADEMII NAUK (RU)**

(54) (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9 BIS(HALOGENPHENYL)OCTADECALYDRO-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-HEXAAZADIBENZO[f,g,op]TETRACENES AND THEIR PRODUCTION METHOD

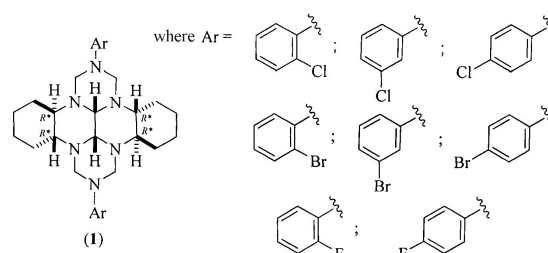
(57) Abstract:

FIELD: pharmaceuticals.

SUBSTANCE: invention relates to a method for the production of (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-bis(halogenphenyl)octadecalhydro-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-hexaazadibenzo[f,g,op]tetracenes of the general formula (1).

EFFECT: method is developed for the production of heterocycles with a trans-1,2-diaminocyclohexane fragment, which can be used as candidate compounds for the development of drugs with antitumor activity and an antiproliferative effect and as N-containing chiral

ligands, bifunctional and catalytic systems for enantio-selective conversions.



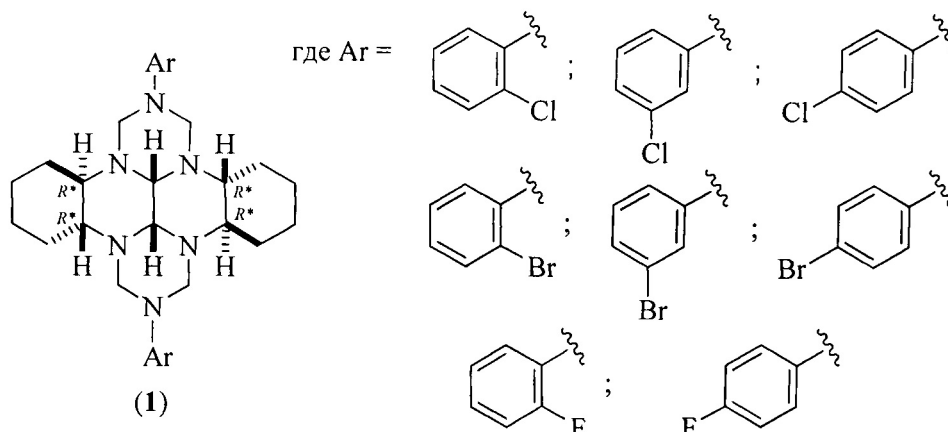
1 cl, 1 tbl, 1 ex

Предлагаемое изобретение относится к органической химии, конкретно, к (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a, 14b-гексаазадибензо[f,g,ор]тетраценам общей формулы (1) и способу их

5

10

15



Соединения, содержащие в своей структуре транс-1,2-диаминоциклогексановый фрагмент, обладают противоопухолевой активностью [Rakhimova, E.; Kirsanov, V.; Tret'yakova, E.; Khalilov, L.; Ibragimov, A.; Dzhemileva, L.; D'yakonov, V.; Dzhemilev, U. RSC Advances 2020, 10, 36, 21039; Dragoun, M.; Günther, T.; Frias, C; Berkessel, A., Prokop, A.J. Cancer Res. & Clinic. Oncology 2018, 144, 685; Khokhar, A.R.; Al-Baker, S.; Shamsuddin, S.; Siddik, Z.H. J. Med. Chem. 1997, 40, 112; Morales, F.; Ramirez, A.; Morata-Tarifa, C.; Navarro, S.A.; Marchal, J.A.; Campos, J.M.; Conejo-Garcia, A. Future Med. Chem. 2017, 9, 293.; Omer, K.H.; Seliman, A.A.; Altaf, M.; Casagrande, N.; Aldinucci, D.; Altuwaijri, S.; Isab, A.A. Polyhedron 2015, 102, 773] и антипролиферативным действием [Iwanejko, J.;

20

25

Wojaczyńska, E.; Trynda, J.; Wojaczyński, J. Tetrahedron 2017, 73, 2276], представляют интерес в качестве N-содержащих хиральных лигандов [Dvornikova, I.A.; Buravlev, E.V.; Frolova, L.L.; Nelyubina, Yu.V.; Chukicheva, I.Yu.; Kuchin, A.V. Russ. J. Org. Chem. 2011, 47, 1130], бифункциональных органокатализаторов [Eröksüz, S.; Neudorfl, J.M.; Berkessel, A. Synlett 2017, 28, 1278] и каталитических систем для энантиоселективных превращений [Evans, D.A.; Seidel, D.J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9958; Evans, D.A.; Mito, S.; Seidel, D.J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11583].

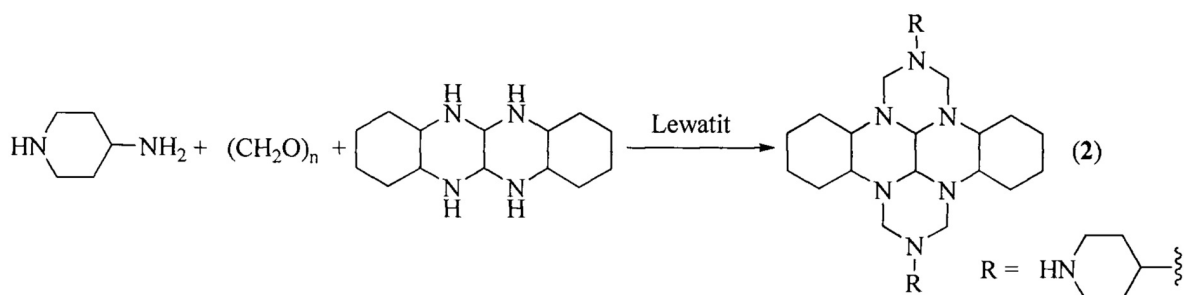
30

35

Известен способ получения [P. Neumann, A. Aumüller, H. Trauth. US Patent 4,904,779 (1990)] 2,9-дигетарилзамещенного гексаазапергидродибензотетрацена (2) без уточнения его стереоконфигурации циклоконденсацией 4-аминопиперидина, параформа и пергидротетраазатетрацена в среде этанола при кипячении в присутствии в качестве катализатора катионита Lewatit.

40

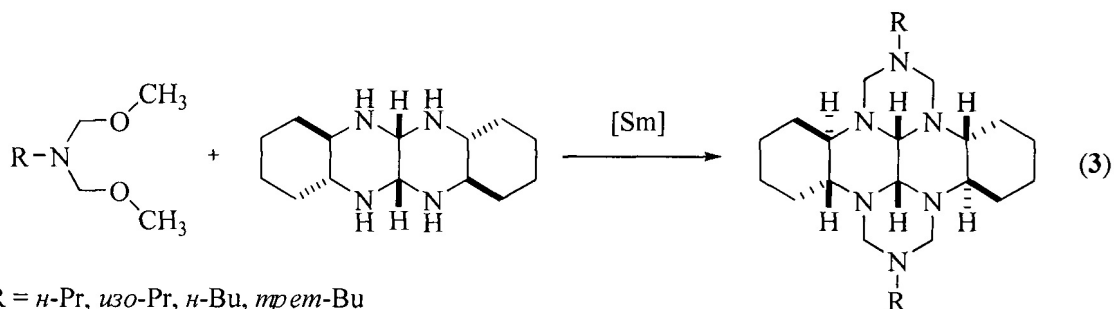
45



Известный способ не позволяет получать (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14b)-2,9-бис

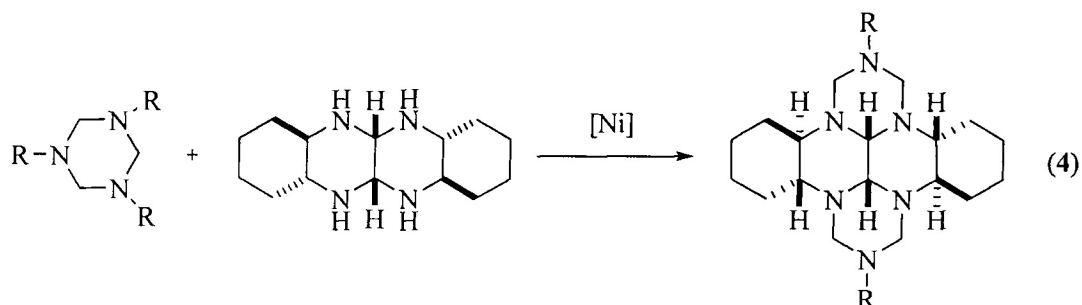
(галогенфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацены общей формулы (1).

Известен способ получения [Rakhimova, E.; Kirsanov, V.; Tret'yakova, E.; Khalilov, L.; Ibragimov, A.; Dzhemileva, L.; D'yakonov, V.; Dzhemilev, U. RSC Advances 2020, 10, 36, 21039] (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(алкил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетраценов (3) взаимодействием N,N-бис(метоксиметил)-N-алкиламинов с транс-1,6,7,12-тетраазапергидротетраценом в присутствии катализатора на основе самария (III).



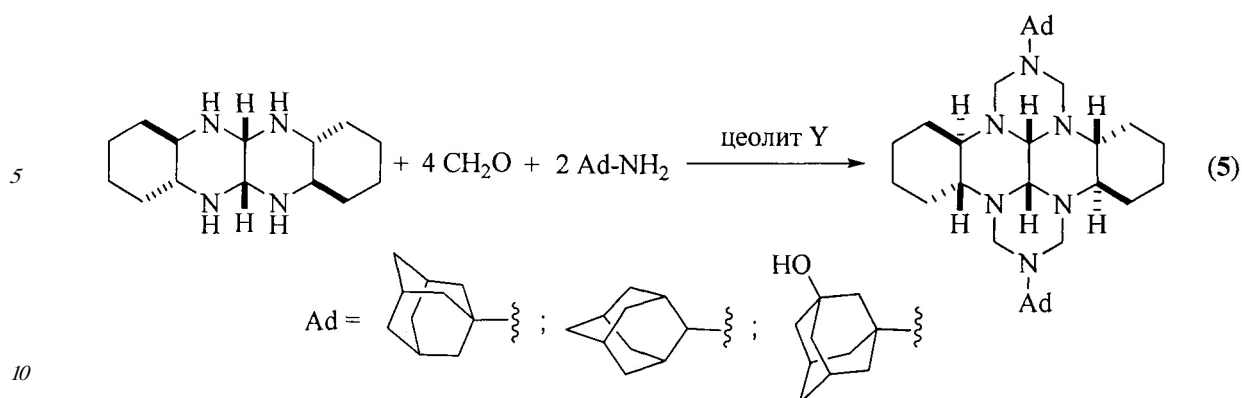
Известный способ не позволяет получать (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацены общей формулы (1).

Известен способ получения [Rakhimova, E.; Kirsanov, V.; Tret'yakova, E.; Khalilov, L.; Ibragimov, A.; Dzhemileva, L.; D'yakonov, V.; Dzhemilev, U. RSC Advances 2020, 10, 36, 21039] (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(циклоалкил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетраценов (4) взаимодействием 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазианов с транс-1,6,7,12-тетраазапергидротетраценом с участием в качестве катализатора шестиводного хлорида никеля (II).



Известный способ не позволяет получать (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацены общей формулы (1).

Известен способ получения [Rakhimova, E.; Kirsanov, V.; Tret'yakova, E.; Khalilov, L.; Ibragimov, A.; Dzhemileva, L.; D'yakonov, V.; Dzhemilev, U. RSC Advances 2020, 10, 36, 21039] (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(адамантил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетраценов (5) циклоконденсацией транс-1,6,7,12-тетраазапергидротетрацена с формальдегидом и адамантиламинами в присутствии в качестве катализатора гранулированного цеолита Y в H-форме.

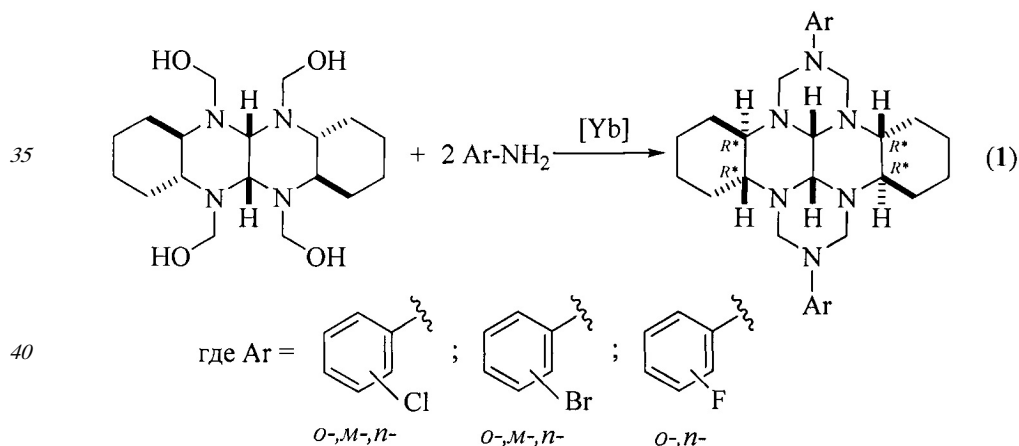


Известный способ не позволяет получать (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацены общей формулы (1).

15 Таким образом, в литературе отсутствуют сведения о (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетраценах общей формулы (1) и их получении.

Предлагается новый способ получения (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетраценов общей формулы (1).

20 Сущность способа заключается во взаимодействии (додекагидрохинаксолино[2,3-б]хинаксалин-5,6,11,12(5аН,11аН)-тетраил)тетраметанола с галогенанилинами общей формулы ArNH₂ (где Ar=2-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-BrC₆H₄, 3-BrC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 2-FC₆H₄, 4-FC₆H₄) в присутствии катализатора YbCl₃·6H₂O, взятых в мольном соотношении (додекагидрохинаксолино[2,3-б]хинаксалин-5,6,11,12(5аН,11аН)-тетраил)тетраметанол : галогенанилин : YbCl₃·6H₂O=1:2:(0.03-0.07), предпочтительно 1:2:0.05. Реакционную смесь перемешивают 2.5-3.5 ч при температуре ~ 20°C и атмосферном давлении в среде CH₃ОН. Выход (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетраценов (1) составляет 40-77%. Реакция протекает по схеме:



(Додекагидрохинаксолино[2,3-б]хинаксалин-5,6,11,12(5аН,11аН)-тетраил)тетраметанол синтезируют способом, описанным в работе [Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Mescheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Mendelev Communications, 2020, 30, 3, 308]. (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-Бис(галогенфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацены общей формулы (1) образуются только лишь с участием (додекагидрохинаксолино[2,3-б]хинаксалин-5,6,11,12(5аН,11аН)

-тетраил)тетраметанола и галогенанилинов, взятых в мольном соотношении 1: 2 (стехиометрические количества). При другом соотношении исходных реагентов снижается выход целевого продукта (1). Без катализатора реакция идет с выходом не более 10%. Проведение указанной реакции в присутствии катализатора $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5 больше 7 мол. % не приводит к существенному увеличению выхода целевого продукта (1). Использование катализатора $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ менее 3 мол. % снижает выход (1), что связано, возможно, со снижением каталитически активных центров в реакционной массе. Реакции проводили при температуре 20°C. При температуре выше 20°C (например, 60°C) увеличиваются энергозатраты, а при температуре ниже 20°C (например, при 0°C)

10 снижается скорость реакции. Опыты проводили в среде CH_3OH , т.к. в нем хорошо растворяются исходные соединения.

Существенные отличия предлагаемого способа:

В известном способе реакция идет с участием в качестве исходных реагентов транс-1,6,7,12-тетраазапергидротетрацена, формальдегида и адамантиламинов в присутствии

15 в качестве катализатора гранулированного цеолита Y в H-форме с получением 2,9-бис(адамантил)замещенных октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f g,op]тетраценов.

В предлагаемом способе реакция идет с участием в качестве исходных реагентов (додекагидрохинаксолино[2,3-b]хинаксалин-5,6,11,12(5aH,11aH)-тетраил)тетраметанола

20 и галогенанилинов под действием катализатора $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Предлагаемый способ позволяет получать индивидуальные (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f g,op]тетрацены общей формулы (1), синтез которых в литературе не описан.

Способ поясняется примерами:

Синтез (додекагидрохинаксолино[2,3-b]хинаксалин-5,6,11,12(5aH,11aH)-тетраил)тетраметанола: смесь ($\pm$)-транс-циклогексан-1,2-диамина (0.23 г, 2.00 ммоль) в 5 мл метанола и 40%-ный водный раствор глиоксаля (0.14 г, 1.00 ммоль) в 5 мл метанола

30 перемешивают 3 ч при 70°C и охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 37%-ный водный раствор формальдегида (0.45 мл, 4.00 ммоль) в 5 мл метанола, перемешивают 1 ч и получают in situ (додекагидрохинаксолино[2,3-b]хинаксалин-5,6,11,12(5aH,11aH)-тетраил)тетраметанол.

ПРИМЕР 1. В круглодонную колбу, установленную на магнитной мешалке, при комнатной температуре ~20°C помещают (додекагидрохинаксолино[2,3-b]хинаксалин-5,6,11,12(5aH,11aH)-тетраил)тетраметанол (1.00 ммоль) и 0.019 г (0.05 ммоль) $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

35 затем добавляют 2-хлоранилин (0.25 г, 2 ммоль) в 5 мл метанола. Реакционную смесь перемешивают 3 ч при комнатной температуре. Образующийся осадок отфильтровывают, дважды промывают метанолом (2x5 мл) и получают индивидуальный 3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(2-хлорфенил)октадекагидро-1H,8H-

40 2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f g,op]тетрацен с выходом 62%.

Примеры 2-12, подтверждающие способ, выполнены аналогично пр. 1 и приведены в табл.

Таблица

№№ п/п	Исходный галоген- анилин	Соотношение (додекагидрохинаксолино[2 ,3-б]хинаксалин- 5,6,11,12(5aH,11aH)- тетраил)тетраметанол : галогенанилин : YbCl ₃ ·6H ₂ O, ммоль	Время реакции, ч	Выход (1), %
1	2-хлоранилин	1 : 2 : 0.05	3	62
2	- «-	1 : 2 : 0.03	3	53
3	- «-	1 : 2 : 0.07	3	66
4	- «-	1 : 2 : 0.05	2.5	58
5	- «-	1 : 2 : 0.05	3.5	64
6	3-хлоранилин	1 : 2 : 0.05	3	49
7	4-хлоранилин	1 : 2 : 0.05	3	71
8	2-бром- анилин	1 : 2 : 0.05	3	63
9	3-бром- анилин	1 : 2 : 0.05	3	40
10	4-бром- анилин	1 : 2 : 0.05	3	77
11	2-фтор- анилин	1 : 2 : 0.05	3	52
12	4-фтор- анилин	1 : 2 : 0.05	3	69

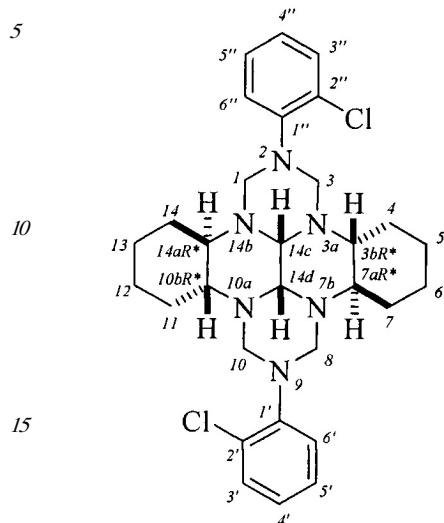
Все опыты проводили в среде CH₃OH при комнатной температуре (~20°C).

Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(2-хлорфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f,g,op]

тетрацена¹(¹Спектры ЯМР (1H, ¹³C) сняты на спектрометре Bruker Avance 500 (125.78 МГц для ядер ¹³C и 500.17 МГц для ядер 1H) или Bruker Avance 400 (100.62 МГц для ядер ¹³C и 400.13 МГц для ядер 1H) по стандартным методикам фирмы Bruker, внутренний стандарт Me₄Si, растворитель - CDCl₃.):

Спектр ЯМР ¹H (500.17 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.71 уш.с (2H, CH₂, H_a-4,11), 0.87 д (2H, CH₂, H_a-7,14; ²J_{ab}=10.5 Гц), 1.15-1.21 м (4H, CH₂, H_a-5,6,12,13), 1.52-1.74 м (6H, CH₂, H_b-4,5,7,11,12,14; 2H, CH, H-7a,14a), 2.08 уш.с (2H, CH₂, H_b-6,13), 3.31 уш.с (2H, CH, H-3b,10b), 3.46 д (2H, CH₂, H_a-1,8; ²J_{ab}=10.5 Гц), 3.59 уш.с (2H, CH, H-14c,14d), 4.03 д (2H, CH₂, H_a-3,10; ²J_{ab}=13.5 Гц), 4.78 д (2H, CH₂, H_b-1,8; ²J_{ba}=9.5 Гц), 4.95 д (2H, CH₂, H_b-3,10; ²J_{ba}=13 Гц), 6.94 уш.с (2H, CH, H-4',4''), 7.22-7.32 м (4H, CH, H-3',3'',5',5''), 7.71 уш.с (2H, CH, H-6',6'').

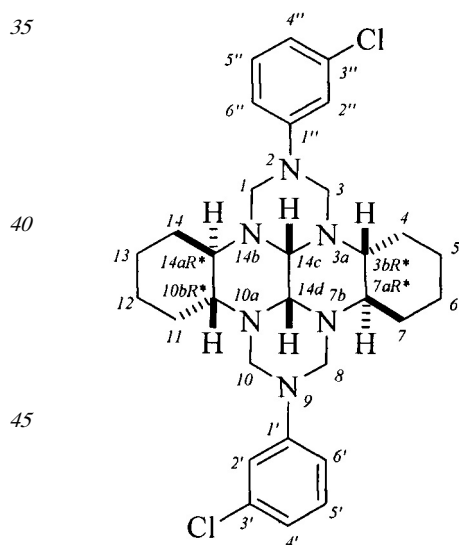
Спектр ЯМР ^{13}C (125.78 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 24.3 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.3 (C-6,13), 28.0 (C-7,14), 55.9 (C-3b,10b), 63.3 (C-7a,14a), 64.9 (C-3,10), 71.4 (C-1,8), 77.9 (C-14c,14d), 121.7 (C-6',6''), 123.3 (C-4',4''), 127.1 (C-2',2''), 127.6 (C-3',3''), 130.2 (C-5',5''), 147.7 (C-1',1'').



Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(3-хлорфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[*f,g*,*op*]тетрацена:

Спектр ЯМР ^1H (500.17 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.91-0.98 м (4Н, CH_2 , H_a -4,7,11,14), 1.18-1.29 м (4Н, CH_2 , H_a -5,6,12,13), 1.63 д (2Н, CH_2 , H_b -4,11; $^2J_{ba}=12$ Гц), 1.73 д (2Н, CH_2 , H_b -5,12; $^2J_{ba}=13$ Гц), 1.80-1.84 м (2Н, CH , H -7a,14a), 1.94 д (2Н, CH_2 , H_b -7,14; $^2J_{ba}=9.5$ Гц), 2.11 д (2Н, CH_2 , H_b -6,13; $^2J_{ba}=10.5$ Гц), 3.09-3.13 м (2Н, CH , H -3b,10b), 3.27 д (2Н, CH_2 , H_a -1,8; $^2J_{ab}=10$ Гц), 3.52 уш.с (2Н, CH , H -14c,14d), 3.94 д (2Н, CH_2 , H_a -3,10; $^2J_{ab}=13$ Гц), 4.86-4.91 д (4Н, CH_2 , H_b -1,3,8,10), 6.83 д (2Н, CH , H -6',6''; $^3J=8$ Гц), 6.90 дд (2Н, CH , H -5',5''; $^3J=8$ Гц; $^3J=8$ Гц), 6.97 уш.с (2Н, CH , H -2',2''), 7.17 т (2Н, CH , H -4',4''; $^3J=8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125.78 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 24.1 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.1 (C-6,13), 28.6 (C-7,14), 55.1 (C-3b,10b), 63.5 (C-7a,14a), 66.3 (C-3,10), 69.4 (C-1,8), 77.8 (C-14c,14d), 115.3 (C-5',5''), 117.0 (C-2',2''), 120.0 (C-6',6''), 130.0 (C-4',4''), 134.7 (C-3',3''), 150.8 (C-1',1'').

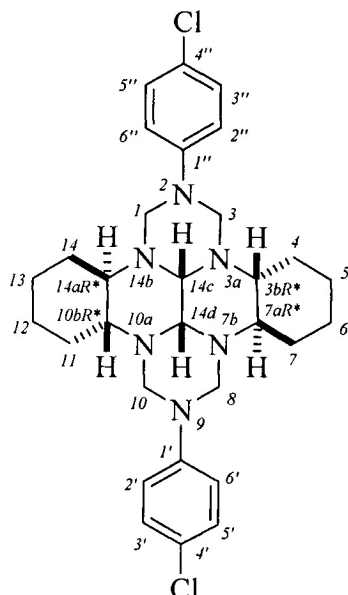


Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(4-хлорфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7б,9,10а,14б-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацена:

Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.87-0.96 м (4Н, CH_2 , H_a -4,7,11,14),

1.17-1.26 м (4Н, CH_2 , H_a -5,6,12,13), 1.61 д (2Н, CH_2 , H_b -4,11; $^2J_{ba}=10.8$ Гц), 1.72 д (2Н, CH_2 , H_b -5,12; $^2J_{ba}=11.6$ Гц), 1.78-1.82 м (2Н, CH , H -7а,14а), 1.90 д (2Н, CH_2 , H_b -7,14; $^2J_{ba}=9.2$ Гц), 2.11 д (2Н, CH_2 , H_b -6,13; $^2J_{ba}=9.6$ Гц), 3.09-3.13 м (2Н, CH , H -3b,10b), 3.28 д (2Н, CH_2 , H_a -1,8; $^2J_{ab}=10.8$ Гц), 3.51 уш.с (2Н, CH , H -14с,14d), 3.93 д (2Н, CH_2 , H_a -3,10; $^2J_{ab}=13.6$ Гц), 4.82-4.87 д (4Н, CH_2 , H_b -1,3,8,10), 6.95 д (4Н, CH , H -2',2'',6',6''; $^3J=8.4$ Гц), 7.20 д (4Н, CH , H -3',3'',5',5''; $^3J=8.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (100.62 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 24.2 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.1 (C-6,13), 28.5 (C-7,14), 55.2 (C-3b,10b), 63.5 (C-7а,14а), 66.5 (C-3,10), 69.6 (C-1,8), 77.9 (C-14с,14d), 118.6 (C-2',2'',6',6''), 125.1 (C-4',4''), 128.9 (C-3',3'',5',5''), 148.4 (C-1',1'').

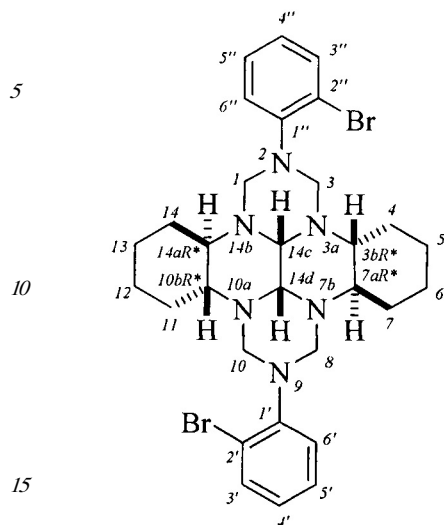


Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(2-бромфенил)октадекагидро-1Н,8Н-2,3а,7б,9,10а,14б-гексаазадибензо[fg,ор]тетрацена:

Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.69-0.74 м (2Н, CH_2 , H_a -4,11), 0.84-0.89 м (2Н, CH_2 , H_a -7,14), 1.08-1.27 м (4Н, CH_2 , H_a -5,6,12,13), 1.49-1.58 м (4Н, CH_2 , H_b -4,7,11,14), 1.64 д (2Н, CH_2 , H_b -5,12; $^2J_{ba}=12.4$ Гц), 1.71-1.76 м (2Н, CH , H -7а,14а), 2.07 д (2Н, CH_2 , H_b -6,13; $^2J_{ba}=12.8$ Гц), 3.32-3.37 м (2Н, CH , H -3b,10b), 3.45 д (2Н, CH_2 , H_a -1,8; $^2J_{ab}=10.8$ Гц), 3.59 уш.с (2Н, CH , H -14с,14d), 4.02 д (2Н, CH_2 , H_a -3,10; $^2J_{ab}=14$ Гц), 4.76 д (2Н, CH_2 , H_b -1,8; $^2J_{ba}=10.8$ Гц), 4.93 д (2Н, CH_2 , H_b -3,10; $^2J_{ba}=13.6$ Гц), 6.88 т (2Н, CH , H -5',5''; $^3J=7.6$ Гц), 7.26-7.29 м (2Н, CH , H -4',4''), 7.51 д (2Н, CH , H -3',3''; $^3J=8$ Гц), 7.73 д (2Н, CH , H -6',6''; $^3J=7.6$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (100.62 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 24.3 (C-4,11), 24.4 (C-5,12), 27.3 (C-6,13), 28.0 (C-7,14), 55.9 (C-3b,10b), 63.2 (C-7а,14а), 65.4 (C-3,10), 71.6 (C-1,8), 77.8 (C-

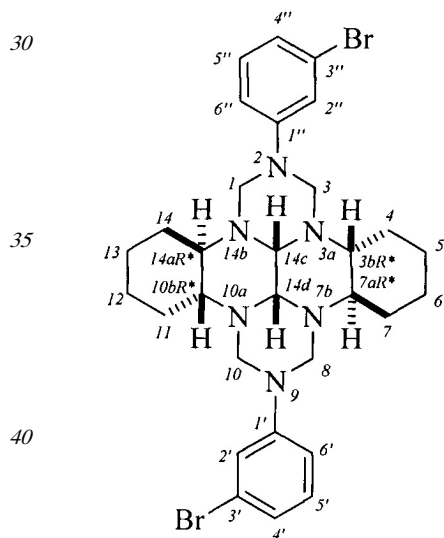
14c,14d), 117.9 (C-2',2''), 122.2 (C-6',6''), 123.9 (C-5',5''), 128.2 (C-4',4''), 133.4 (C-3',3''), 149.1 (C-1',1'').



Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(3-бромфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f,g,op]тетрацена:

20 Спектр ЯМР ^1H (500.17 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.96 уш.с (4H, CH_2 , H_a -4,7,11,14), 1.24-1.28 м (4H, CH_2 , H_a -5,6,12,13), 1.64-1.93 м (6H, CH_2 , H_b -4,5,7,11,12,14; 2H, CH, H-7a,14a), 2.11 уш.с (2H, CH_2 , H_b -6,13), 3.12 уш.с (2H, CH, H-3b,10b), 3.25-3.33 м (2H, CH_2 , H_a -1,8), 3.51 уш.с (2H, CH, H-14c,14d), 3.91-3.95 м (2H, CH_2 , H_a -3,10), 4.87-4.90 м (4H, CH_2 , H_b -1,3,8,10), 6.94-7.11 м (8H, CH, H-2',2'',4',4'',5',5'',6',6'').

25 Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 24.1 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.1 (C-6,13), 28.6 (C-7,14), 55.1 (C-3b,10b), 63.5 (C-7a,14a), 66.3 (C-3,10), 69.4 (C-1,8), 77.8 (C-14c,14d), 115.8 (C-6',6''), 120.0 (C-4',4''), 123.0 (C-2',2''), 130.3 (C-5',5'').

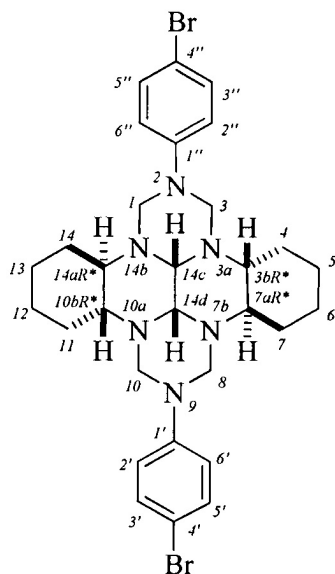


45 Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(4-бромфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f,g,op]тетрацена:

Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.87-0.96 м (4H, CH_2 , H_a -4,7,11,14), 1.17-1.26 м (4H, CH_2 , H_a -5,6,12,13), 1.61 д (2H, CH_2 , H_b -4,11; $^2J_{ba}$ =10.8 Гц), 1.72 д (2H, CH_2 ,

H_b-5,12; $^2J_{ba}=11.2$ Гц), 1.77-1.82 м (2H, CH, H-7a, 14a), 1.90 д (2H, CH₂, H_b-7,14; $^2J_{ba}=9.6$ Гц), 2.10 д (2H, CH₂, H_b-6,13; $^2J_{ba}=10$ Гц), 3.07-3.12 м (2H, CH, H-3b,10b), 3.27 д (2H, CH₂, H_a-1,8; $^2J_{ab}=10.8$ Гц), 3.51 уш.с (2H, CH, H-14c,14d), 3.94 д (2H, CH₂, H_a-3,10; $^2J_{ab}=13.6$ Гц), 4.82-4.88 м (4H, CH₂, H_b-1,3,8,10), 6.90 д (4H, CH, H-2',2'',6',6''; $^3J=8.8$ Гц), 7.33 д (4H, CH, H-3',3'',5',5''; $^3J=8.4$ Гц).

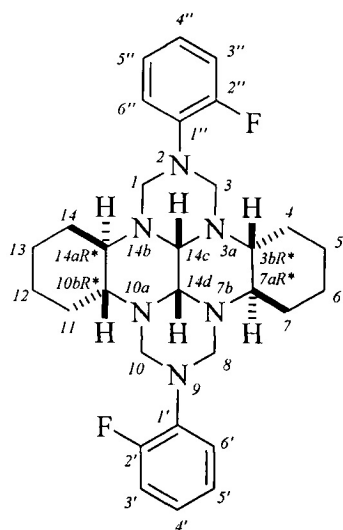
Спектр ЯМР ^{13}C (100.62 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 24.2 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.1 (C-6,13), 28.5 (C-7,14), 55.2 (C-3b,10b), 63.5 (C-7a,14a), 66.4 (C-3,10), 69.5 (C-1,8), 77.9 (C-14c,14d), 112.4 (C-4',4''), 119.0 (C-2',2'',6',6''), 131.8 (C-3',3'',5',5''), 148.8 (C-1',1'').



Спектральные характеристики (3bR*,7aR*,10bR*,14aR*-cis-14c,14d)-2,9-бис(2-фторфенил)октадекагидро-1H,8N-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадибензо[f,g,op]тетрацена:

Спектр ЯМР ^1H (500.17 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.79-0.82 м (2H, CH₂, H_a-4,11), 0.89-0.93 м (2H, CH₂, H_a-7,14), 1.16-1.26 м (4H, CH₂, H_a-5,6,12,13), 1.57 д (2H, CH₂, H_b-4,11; $^2J_{ba}=11.5$ Гц), 1.68 д (2H, CH₂, H_b-5,12; $^2J_{ba}=11$ Гц), 1.79 уш.с (2H, CH, H-7a,14a), 1.87 д (2H, CH₂, H_b-7,14; $^2J_{ba}=10.5$ Гц), 2.11 д (2H, CH₂, H_b-6,13; $^2J_{ba}=10$ Гц), 3.25 уш.с (2H, CH, H-3b,10b), 3.39 д (2H, CH₂, H_a-1,8; $^2J_{ab}=10$ Гц), 3.57 уш.с (2H, CH, H-14c,14d), 3.98 д (2H, CH₂, H_a-3,10; $^2J_{ab}=13.5$ Гц), 4.80 д (2H, CH₂, H_b-1,8; $^2J_{ba}=10$ Гц), 4.89 д (2H, CH₂, H_b-3,10; $^2J_{ba}=13.5$ Гц), 6.92 уш.с (2H, CH, H-4',4''), 6.99-7.06 м (4H, CH, H-3',3'',5',5''), 7.37 уш.с (2H, CH, H-6',6'').

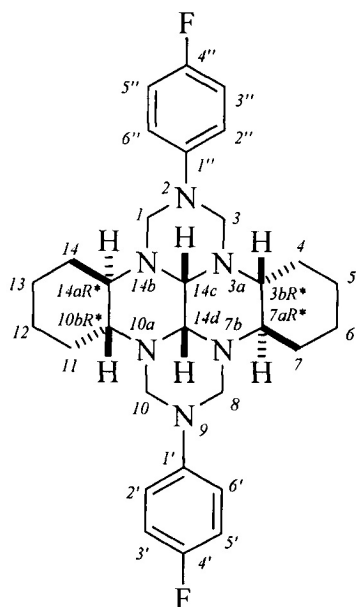
Спектр ЯМР ^{13}C (125.78 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 24.3 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.3 (C-6,13), 28.1 (C-7,14), 55.8 (C-3b,10b), 63.5 (C-7a,14a), 65.6 и 65.7 (C-3,10; $J=12.5$ Гц), 70.5 (C-1,8), 78.0 (C-14c,14d), 115.6 и 115.8 (C-3',3''; $J_{C-C}=25$ Гц), 120.1 (C-6',6''), 122.2 и 122.3 (C-4',4''; $J_{C-C}=12.5$ Гц), 124.6 (C-5',5''), 138.1 и 138.2 (C-1',1''; $J_{C-C}=12.5$ Гц), 154.1 и 156.1 (C-2',2''; $J_{C-F}=250$ Гц).



Спектральные характеристики (3bR*, 7aR*, 10bR*, 14aR*-cis-14c, 14d)-2,9-бис(4-фторфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадibenzo[f,g,op]тетрацена:

Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.93 уш.с (4H, CH_2 , H_a -4,7,11,14), 1.21 уш.с (4H, CH_2 , H_a -5,6,12,13), 1.61-1.88 м (6H, CH_2 , H_b -4,5,7,11,12,14; 2H, CH, H-7a,14a), 2.09 уш.с (2H, CH_2 , H_b -6,13), 3.18 уш.с (2H, CH, H-3b,10b), 3.28 д (2H, CH_2 , H_a -1,8; $^2J_{ab}=9.6$ Гц), 3.52 уш.с (2H, CH, H-14c,14d), 3.92 д (2H, CH_2 , H_a -3,10; $^2J_{ab}=12.4$ Гц), 4.81 д (4H, CH_2 , H_b -1,3,8,10; $^2J_{ba}=9.2$ Гц), 6.95-7.01 м (8H, CH, H-2',2'',3',3'',5',5'',6',6'').

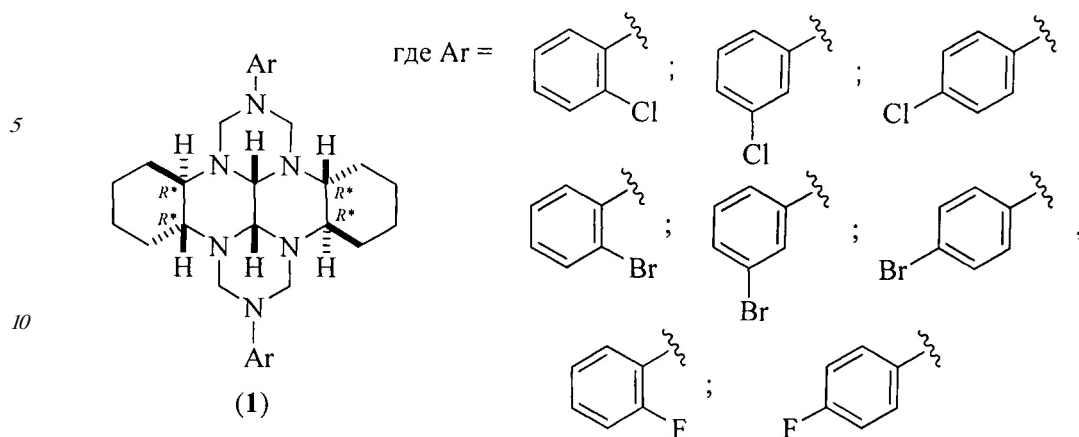
Спектр ЯМР ^{13}C (100.62 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 24.2 (C-4,11), 24.5 (C-5,12), 27.2 (C-6,13), 28.4 (C-7,14), 55.3 (C-3b,10b), 63.5 (C-7a,14a), 67.2 (C-3,10), 70.4 (C-1,8), 77.9 (C-14c,14d), 115.4 и 115.6 (C-3',3'',5',5''; $J_{C-C}=20$ Гц), 119.3 (C-2',2'',6',6''), 146.3 (C-1',1''), 156.2 и 158.6 (C-4',4''; $J_{C-F}=240$ Гц).



(57) Формула изобретения

Способ получения (3bR*, 7aR*, 10bR*, 14aR*-cis-14c, 14d)-2,9-бис(галогенфенил)октадекагидро-1H,8H-2,3a,7b,9,10a,14b-гексаазадibenzo[f,g,op]тетраценов общей

формулы (1):



15 отличающийся тем, что галогенанилины формулы Ar-NH₂, где Ar - указанные выше, подвергают взаимодействию с (додекагидрохинаксолино[2,3-b]хинаксалин-5,6,11,12 (5aH,11aH)-тетраил)тетраметанолом в среде CH₃OH в присутствии катализатора YbCl₃·6H₂O при мольном соотношении (додекагидрохинаксолино[2,3-b]хинаксалин-5,6,11,12(5aH,11aH)-тетраил)тетраметанол : галогенанилин : YbCl₃·6H₂O=1:2:(0,03-0,07)

20 при комнатной (~20°C) температуре и атмосферном давлении в течение 2,5-3,5 ч.

25

30

35

40

45