

УДК 547.414.2+547.518+547.874.2

## СИНТЕЗ АДАМАНТИЛОКСИТРИНИТРО- МЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНОВ

© 2012 А.А. Гидаспов, П.С. Бурков, И.А. Кулешова,<sup>1</sup> В.В. Бахарев<sup>2</sup>

Исследовано взаимодействие серебряной соли 2-гидрокси-4,6-бистринитрометил-1,3,5-триазины с 1- и 2-бромадамантанами. Впервые синтезированы соответствующие 2-адамантилокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины. Показано, что в 2-адамантилокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины одна тринитрометильная группа может селективно замещаться под действием различных нуклеофилов.

**Ключевые слова:** бромадамантаны, серебряная соль 2-гидрокси-4,6-бистринитрометил-1,3,5-триазины, алкилирование, замещение тринитрометильной группы, адамантилокситринитрометил-1,3,5-триазины.

## Введение

Настоящее исследование продолжает работы кафедры химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета по химии полинитрометил-1,3,5-триазинов [1–8]. Показано, что полинитрометил-1,3,5-триазины, содержащие алкоксильные, аминные заместители, проявляют различные виды биологической активности [9–15]. Биологическая активность производных адамантана общеизвестна [16–19]. В монографиях [17; 18] отмечается, что введение каркасного углеводородного радикала в структуру известных биологически активных веществ может приводить к изменению их спектра действия, поэтому обоснованно можно полагать, что адамантилокситринитрометил-1,3,5-триазины могут проявлять биологическую активность. Расчеты, проведенные по программе Pharma Expert [20], подтверждают потенциальную биологическую активность адамантилокситринитрометил-1,3,5-триазинов.

Описано взаимодействие серебряной соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины (1) с первичными и вторичными алкилгалогенидами, которое сопровождается образованием соответствующих 2-алкокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинов, причем протекание реакций

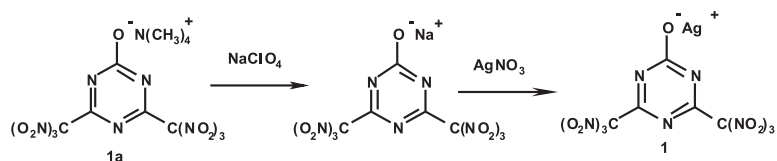
<sup>1</sup>Гидаспов Александр Александрович (evil\_chemist@mail.ru), Бурков Павел Сергеевич (burkovich666@mail.ru), Кулешова Ирина Андреевна (irina-kuleschowa@mail.ru), кафедра химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

<sup>2</sup>Бахарев Владимир Валентинович (bakharev63@mail.ru), кафедра технологий пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

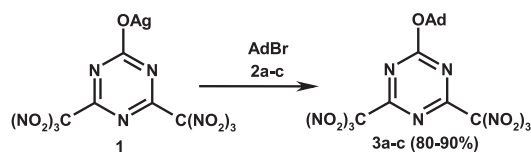
обусловлено электрофильным катализом катионами серебра, т. к. тетраметиламмониевая соль 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1а) в тех же условиях не подвергается алкилированию [2; 3]. В [21] описаны реакции взаимодействия 1-бромадамантана, 1,3-дибромадамантана с первичными и вторичными спиртами при катализе солями серебра с образованием соответствующих эфиров. Данных по синтезу адамантилоксигетероциклов по реакции галогенадамантанов с гидроксигетероциклами или их солями не обнаружено. В частности, это относится и к методам синтеза адамантилокситринитрометил-1,3,5-триазинов.

## 1. Обсуждение результатов

Изучено взаимодействие серебряной соли 1 с бромадамантанами: 1-бромадамантаном (2а), 1-бром-3,5-диметиладамантаном (2б) и 2-бромадамантаном (2с). Соль 1 получена по усовершенствованной методике, основанной на обменных реакциях из тетраметиламмониевой соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1а).



Показано, что в кипящем бензоле 1 одинаково эффективно взаимодействует как с 1-бромадамантанами 2а, 2с, так и с 2-бромадамантаном 2б с образованием соответствующих 2-адамантилокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинов (3а-с).

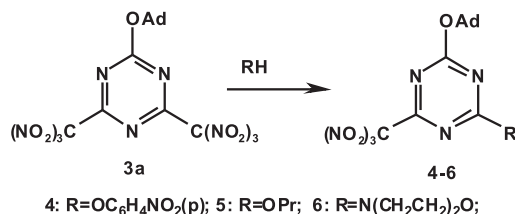


Ad= 1-Ad (2а, 3а), 3,5-диМе-1-Ad (2б, 3б), 2-Ad (2с, 3с)

Принятый механизм электрофильного катализа серебряными солями заключается в координации ионов серебра с замещаемым галогеном, что приводит к образованию карбокатиона, который подвергается нуклеофильной атаке анионом (An) серебряной соли (карбокатион входит в состав ионного квадруплета; механизм: An-S<sub>N</sub>1-AgAn) [22]. Отметим отличие полученных нами данных в проведении вышеописанной реакции от литературных сведений по реакционной способности 1- и 2-замещенных адамантанов. Различия в реакционной способности адамантантилтозилатов отмечаются для реакций сольволиза. Например, скорость сольволиза в уксусной кислоте 1-адамантантилтозилата в 10<sup>5</sup> раз больше, чем скорость сольволиза 2-адамантантилтозилата, что обусловлено значительно большей устойчивостью 1-адамантил-катиона по сравнению со вторичным 2-адамантил-катионом [17]. В препаративных синтезах 3а-с не обнаружено, судя по

одинаковому времени реакции (4 часа, контроль по ТСХ), различий в реакционной способности 1-бромадамантанов (2а, 2b) и 2-бромадамантана (2с). Очевидно, при взаимодействии соли 1с бромадамантанами катионы серебра одинаково эффективно способствуют образованию адамантил-катионов как из 1-бромадамантанов, так и 2-бромадамантана. Причем нуклеофильная атака анионом 2-окси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина адамантил-катионов не лимитирует общую скорость реакций.

Необычным свойством тринитрометил-1,3,5-триазинов в сравнении с алифатическими аналогами является легкость разрыва С-С связи тринитрометильной группы с 1,3,5-триазиновым циклом в нуклеофильных реакциях. На примере 3а показано, что, как и в других тринитрометил-1,3,5-триазинах [4–8; 23–25], одна тринитрометильная группа может селективно замещаться в ацетоне при основном катализе под действием различных нуклеофилов: *n*-нитрофенола с образованием 2-(адамантил-1'-окси)-4-(*n*-нитрофенокси)-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (4), пропан-1-ола с образованием 2-(адамантил-1'-окси)-4-пропокси-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (5), морфолина с образованием 2-(адамантил-1'-окси)-4-морфолино-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (6).



Таким образом, в ходе проведенных исследований найдены методы синтеза ранее не описанных адамантилокситринитрометил-1,3,5-триазинов.

## 2. Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли в капилляре на приборе ПТП и не корректировали. Элементный анализ выполняли на приборе "Eurovector EA 3000". Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C получали на спектрометре "Bruker Avance II" (<sup>1</sup>H 400.13 МГц; <sup>13</sup>C 100.61 МГц) Химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C приведены в шкале δ относительно Me<sub>4</sub>Si как внутреннего стандарта. ИК-спектры записывали на спектрометре "Avatar360ESP" (на кристалле). Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

**Серебряная соль 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1).** В раствор 10,75 г (0,023 моль) тетраметиламмониевой соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1а), полученной по [1], в 75 мл ацетона при 20–25 °С и перемешивании присыпали 3,1 г (0,025 моль) перхлората натрия. После 2-часовой выдержки при этой температуре реакционную массу отфильтровывали, промывали ацетоном, маточник с промывным ацетоном испаряли досуха на воздухе. Сухой осадок растворяли в 70 мл дистиллированной воды и в полученный раствор при 20–25 °С и перемешивании прикапывали в течение 1 часа раствор 4,3 г (0,023 моль) нитрата серебра в 15 мл воды. После часовой выдержки при этой температуре реакционную массу отфильтровывали,

осадок 1 промывали водой и сушили в чашке, закрытой светонепроницаемой бумагой. Получали 10 г (87 %) 1 с  $T_{пл}=158\text{ }^{\circ}\text{C}$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 795, 840, 995, 1097, 1116, 1278, 1321, 1473, 1496, 1558, 1587, 1624, 1652. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.64, 162.17 (1,3,5-триазин), 123.54 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ). Найдено, %: Ag=21.36 (потенциометрическое титрование 0,01М раствором NaCl) Вычислено  $\text{C}_5\text{N}_9\text{O}_{13}\text{Ag}$ , %: Ag= 21.49.

**2-адамантилокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины 3 а-с** (общая методика). В реактор, снабженный обратным холодильником и мешалкой, помещали 2 г (0,003984 моль) серебряной соли 1, 20 мл сухого бензола и соответствующий бромадамантан: 1 г (0,004651 моль) 2а или 0,9 мл (1,05 г, 0,004651 моль) 2b или 1г (0,004651 моль) 2с. После 4-часовой выдержки при кипении бензола (контроль по ТСХ на соль 1, элюэнт — четыреххлористый углерод) реакционную массу охлаждали до 20–25  $^{\circ}\text{C}$ , разбавляли 10 мл сухого гексана, осадок отфильтровывали и промывали 10 мл гексана. Маточник с промывным гексаном испаряли досуха на воздухе. Продукт прекристаллизовывали из сухого гексана. **2-(адамантил-1'-окси)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (3а)**. Получали 1,9 г, (90 %).  $T_{пл}=104-106\text{ }^{\circ}\text{C}$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 788, 846, 954, 993, 1033, 1106, 1187, 1282, 1317, 1351, 1456, 1486, 1511, 1589, 1619, 2856, 2917. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.75s, 2.23s, 2.34s (15H, Ad). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.64, 164.12 (1,3,5-триазин), 121.83 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ), 93.74 ( $\alpha$ -Ad), 40.75 ( $\beta$ -Ad), 35.63 ( $\delta$ -Ad), 31.45 ( $\gamma$ -Ad). Найдено, %: C=34.08, H=2.81, N=23.85. Вычислено  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_{13}\text{N}_9$ , %: C=34.04, H=2.85, N=23.82. **2-(3',5'-диметиладамантил-1'-окси)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (3b)**. Получали 1,95 г, (87 %).  $T_{пл}=128-129\text{ }^{\circ}\text{C}$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 790, 846, 941, 981, 1114, 1172, 1282, 1324, 1456, 1486, 1511, 1589, 1625, 2867, 2910, 2948. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.23...2.38 m (13H, Ad). 0.95s (6H  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.68, 164.14 (1,3,5-триазин), 121.85 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ), 94.78 ( $\alpha$ -Ad), 49.94 ( $\beta$ -Ad), 46.51 ( $\gamma$ -Ad), 41.99 ( $\delta$ -Ad), 39.25 ( $\varepsilon$ -Ad), 34.99 ( $\zeta$ -Ad), 31.59 ( $\eta$ -Ad), 29.73 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C=36.68, H=3.49, N=22.60. Вычислено  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_{13}\text{O}_9$ , %: C=36.63, H=3.44, N=22.62. **2-(адамантил-2-окси)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (3с)**. Получали 1,82 г, (86 %).  $T_{пл}=72-73\text{ }^{\circ}\text{C}$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 786, 852, 951, 989, 1029, 1103, 1187, 1285, 1321, 1347, 1456, 1496, 1518, 1596, 1622, 2855, 2917. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.62...2.34 m (14H, Ad), 5,27s (1H, OCH, Ad). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 170.46, 164.52 (1,3,5-триазин), 120.12 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ), 88.69 ( $\alpha$ -Ad), 36.94 ( $\beta$ -Ad), 36.11 ( $\gamma$ -Ad), 31.47 ( $\delta$ -Ad), 31.44 ( $\varepsilon$ -Ad), 26.88 ( $\zeta$ -Ad), 26.63( $\eta$ -Ad). Найдено, %: C=34.01, H=2.89, N=23.83. Вычислено  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_{13}\text{N}_9$ , %: C=34.04, H=2.85, N=23.82.

**2-(адамантил-1'-окси)-4-(*n*-нитрофенокси)-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (4)**. В раствор 1 г (0,002 моль) 3а в 7 мл сухого ацетона при перемешивании и температуре 20–25  $^{\circ}\text{C}$  добавляли 0,3 г (0,0022 моль) *n*-нитрофенола и в течение 3-х часов присыпали 0,4г (0,002 моль) сухого гидроортофосфата натрия. После 16-часовой выдержки при этой температуре (контроль по ТСХ на 3а, элюэнт — четыреххлористый углерод) реакционную массу отфильтровывали, промывали ацетоном, маточник с промывным ацетоном испаряли досуха на воздухе. Продукт перемешивали в течение 3-х часов при температуре 20–25  $^{\circ}\text{C}$  в 30 мл дистиллированной воды, содержащей 0,09 г (0,0011 моль) бикарбоната натрия. Отфильтровывали, промывали на фильтре 3 раза по 15 мл водой, сушили на воздухе. Получали 0,92 г (90 %).  $T_{пл}=153\text{ }^{\circ}\text{C}$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ :

800, 858, 916, 960, 1041, 1087, 1162, 1251, 1297, 1342, 1392, 1488, 1525, 1577, 1600, 1629, 2854, 2912. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 8.37, 8.35 и 7.39, 7.37 два d (4H, p- $\text{C}_6\text{H}_4$ , J=4) 2.20...1.54 m (15H, Ad). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.54, 171.35, 164.53 (1,3,5-триазин), 155.57, 146.24, 125.79, 122.58 ( $\alpha\text{C}$ ,  $\beta\text{C}$ ,  $\delta\text{C}$ ,  $\gamma\text{C}$   $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 89.25 ( $\alpha$ -Ad), 40.85 ( $\beta$ -Ad), 35.78 ( $\delta$ -Ad), 31.19 ( $\gamma$ -Ad). Найдено, %: C=46.27, H=3.74, N=18.98. Вычислено  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{N}_7$ , %: C=46.23, H=3.70, N=18.95.

**2-(адамантил-1'-окси)-4-пропокси-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (5).**

В раствор 1 г (0,002 моль) 3а в 7 мл сухого ацетона при перемешивании и температуре 20–25  $^{\circ}\text{C}$  добавляли 0,23 мл (0,18 г, 0,003 моль) пропан-1-ола и в течение 3-х часов присыпали 0,4 г (0,002 моль) сухого гидроортофосфата натрия. После 16-часовой выдержки при этой температуре (контроль по ТСХ на 3а, элюэнт — четыреххлористый углерод) реакционную массу отфильтровывали, промывали ацетоном, маточник с промывным ацетоном испаряли досуха на воздухе. Продукт перемешивали в течение 3-х часов при температуре 20–25  $^{\circ}\text{C}$  в 30 мл дистиллированной воды. Отфильтровывали, промывали на фильтре 3 раза по 15 мл водой, сушили на воздухе. Получали 0,74 г, (84 %).  $T_{\text{пл}}=75-76$   $^{\circ}\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 800, 871, 960, 981, 1039, 1116, 1234, 1297, 1334, 1363, 1425, 1457, 1504, 1523, 1585, 1635, 2856, 2923, 2973. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 4.50, 4.45, 4.40 t(2H,  $\text{OCH}_2$ , J=20 Гц); 2.23, 1.71 d(15H, Ad, J=104 Гц), 1.9...1.75 m (2H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.53, 170.48, 162.99 (1,3,5-триазин), 86.34 ( $\alpha$ -Ad), 71.31 ( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 38.89 ( $\beta$ -Ad), 35.33 ( $\delta$ -Ad), 30.52 ( $\gamma$ -Ad), 21.18 ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 10.03 ( $\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_6$ . Найдено, %: C=46.53, H=5.09, N=19.76. Вычислено, %: C=46.57, H=5.05, N=19.70.

**2-(адамантил-1'-окси)-4-морфолино-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (6).**

В раствор 1 г (0,002 моль) 3а в 7 мл сухого ацетона при перемешивании и температуре 20–25  $^{\circ}\text{C}$  добавляли 0,35 мл (0,35 г, 0,004 моль) морфолина. После 4-часовой выдержки при этой температуре (контроль по ТСХ на 3а, элюэнт — четыреххлористый углерод) реакционную массу отфильтровывали, промывали ацетоном, маточник с промывным ацетоном испаряли досуха на воздухе. Продукт перемешивали в течение 3-х часов при температуре 20–25  $^{\circ}\text{C}$  в 30 мл дистиллированной воды. Отфильтровывали, промывали на фильтре 3 раза по 15 мл водой, сушили на воздухе. Получали 0,81 г, (88 %).  $T_{\text{пл}}=163-164$   $^{\circ}\text{C}$  (разл.). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 796, 838, 858, 875, 977, 1024, 1114, 1241, 1290, 1351, 1427, 1488, 1587, 1631, 2860, 2908. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 3.86, 3.75, 3.84t и 3.74, 3.76, 3.75, 3.74t (8H,  $\text{CH}_2$ , J=4 Гц), 2.19 1.66 d (15H, Ad J=212 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 179.73, 164.95, 162.07 (1,3,5-триазин), 85.53 ( $\alpha$ -Ad), 66.45 ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 44.32 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 41.27 ( $\beta$ -Ad), 36.12 ( $\gamma$ -Ad), 31.16 ( $\delta$ -Ad). Найдено, %: C=46.42, H=5.04, N=21.03. Вычислено,  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_7$  %: C=46.45, H=4.98, N=21.07.

## Выводы

Впервые показано, что взаимодействие серебряной соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина с 1- и 2-бромадамантанами сопровождается образованием соответствующих 2-адамантилокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинов.

Установлено, что в 2-адамантилокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинах одна тринитрометильная группа может селективно замещаться под действи-

ем О-, N-нуклеофильных агентов с образованием соответствующих 2-адамантил-окси-4-замещенных-6-тринитрометил-1,3,5-триазинов.

## Литература

- [1] Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Кукушкин И.К. Реакции тринитрометилирования хлор-1,3,5-триазинов // Известия Академии наук. Сер.: Химическая. 2009. № 10. С. 2089–2098.
- [2] Гидаспов А.А., Кукушкин И.К., Калинов Б.А. Алкилирование солей 2-окси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина йодистыми алкилами // Вестник СамГТУ. Сер.: Технические науки. 2006. Вып. 46. С. 159–161.
- [3] Synthesis of 2-alkoxy-4,6-bis(trinitromethyl)-1,3,5-triazines / А.А. Gidasпов [et al.] // Proceedings of the 13th Seminar on "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice: University of Pardubice, 2010. april 21-23. P. 492–494.
- [4] Гидаспов А.А. Замещение полинитрометильных групп в полинитрометил-1,3,5-триазилах под действием различных нуклеофилов: материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции "Современные проблемы специальной технической химии". Казань: КГТУ, 2006. С. 100–106.
- [5] Бахарев В.В., Гидаспов А.А. Замещение полинитрометильных групп в 2-окси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазилах под действием различных нуклеофилов // Изв. Самарского науч. центра РАН. Сер.: Химия и хим. технология. 2004. С. 190–196.
- [6] Бахарев В.В., Гидаспов А.А., Переседова Е.В. Синтез 2,4-диамино-6-тринитрометил-1,3,5-триазинов замещением тринитрометильной группы ароматическими и гетероциклическими аминами // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 85–87.
- [7] Синтез 2-амино-4-арилокси-6-тринитрометил-1,3,5-триазинов / В.В. Бахарев [и др.] // Изв. Самарского науч. центра РАН. Сер.: Химия и хим. технология. 2003. С. 118–123.
- [8] Бахарев В.В. Полинитрометил-1,3,5-триазины. Синтез, строение, химические превращения полинитрометильных групп: дис ... д-ра хим. наук. Самара, 2008, 310 с.
- [9] Изучение противомикробной активности производных триазина: отчет о НИР (заключ.) / Казанский государственный технический университет УНПЦ "Азот"; рук. Ж.В. Молодых. Казань, 1995. 6 с.
- [10] Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Бульчев Ю.Н. Синтез и цитотоксическая активность 2,4-дизамещенных 1,3,5-триазинилдинитроэтанолов и динитроэтанов // Хим.-фарм. журн. 2000. № 7. С.6–12.
- [11] Синтез и цитотоксическая активность эфиров и нитрилов 1,3,5-триазинилдинитромасляных кислот / А.А. Гидаспов [и др.] // Хим.-фарм. журн. 2002. № 7. С. 26–32.
- [12] Синтез и цитотоксическая активность галогендинитрометильных производных 1,3,5-триазина / А.А. Гидаспов [и др.] // Хим.-фарм. журн. 2004. Т. 38. № 8. С. 9–15.
- [13] Бульчев Ю.Н., Бахарев В.В., Гидаспов А.А. Цитотоксическая активность 2-*R*<sub>1</sub>-4-*R*<sub>2</sub>-6-тринитрометил-1,3,5-триазинов: труды Третьей Международной конференции "Химия и биологическая активность азотсодержащих гетероциклов". М.: Международный Фонд "Научное партнерство". 2006. Т. 2. С. 58.

- [14] Синтез и электрохимическое исследование NO-генерирующей способности полинитрометильных производных 1,3,5-триазина / А.А. Гидаспов [и др.] // Хим.-фарм. журн. 2003. № 9. С. 12–16.
- [15] Новые антиметастатические препараты на основе хлординитрометил-1,3,5-триазинов / А.А. Гидаспов [и др.] // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 10. С. 1664–1668.
- [16] Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. 320 с.
- [17] Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [18] Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие по фармакотерапии для врачей: в 2 ч. Вильнюс, 1993. Ч. 1. 543 с; Ч. 2. 527 с.
- [19] Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия, 2001. 192 с.
- [20] Predictive services. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline>.
- [21] HU Xiao-chun, KONG Li-chun. Convenient Synthesis of Adamantyl Ethers / Hecheng Huaxue. 2008. № 16(4), P. 467–469, 471.
- [22] Ингольд К. Теоретические основы органической химии / пер. с англ. М.: Мир, 1973. 1055 с.
- [23] Реакции нуклеофильного замещения 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина. 1. Взаимодействие 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина со спиртами, диолами, аммиаком и вторичными аминами / А.В. Шастин [и др.] // Химия гетероцикл. соединений. 1995. № 5. С. 674–678.
- [24] Реакции нуклеофильного замещения 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина. 2. Взаимодействие 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина с первичными аминами и гексаметилдисилазаном / А.В. Шастин [и др.] // Химия гетероцикл. соединений. 1995. № 5. С. 679–688.
- [25] Шастин А.В., Годовикова Т.И., Корсунский Б.Л. Нитропроизводные 1,3,5-триазина. Синтез и свойства // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 311–320.

Поступила в редакцию 4/IV/2012;  
в окончательном варианте — 4/IV/2012.

## SYNTHESIS OF ADAMANTILOXYTRINITROMETHYL-1,3,5-TRIAZINES

© 2012 A.A. Gidasпов, P.S. Burkov, I.A. Kuleschova,<sup>3</sup> V.V. Bakharev<sup>4</sup>

The interaction of silver salt of 2-hydroxy-4,6-bistrinitromethyl-1,3,5-triazine with 1- and 2-bromadamantans was studied. The relative 2-adamantyl-4,6-bistrinitromethyl-1,3,5-triazines was synthesized for the first time. It was shown that one of trinitromethyl group in 2-adamantyl-4,6-bis(trinitromethyl)-1,3,5-triazines could be substituted selectively under the action of various nucleophiles.

**Key words:** bromadamantans, silver salt of 2-hydroxy-4,6-bistrinitromethyl-1,3,5-triazine, alkylation, substitution of trinitromethyl group, adamantyl-4,6-bis(trinitromethyl)-1,3,5-triazines.

Paper received 4/IV/2012.

Paper accepted 4/IV/2012.

---

<sup>3</sup>Gidasпов Alexander Alexandrovich ([evil\\_chemist@mail.ru](mailto:evil_chemist@mail.ru)), Burkov Pavel Sergeevich ([burkovich666@mail.ru](mailto:burkovich666@mail.ru)), Kuleschova Irina Andreevna ([irina-kuleschova@mail.ru](mailto:irina-kuleschova@mail.ru)), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Compounds, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.

<sup>4</sup>Bakharev Vladimir Valentinovich ([bakharev63@mail.ru](mailto:bakharev63@mail.ru)), the Dept. of Technologies of Alimentary and Perfumery-Cosmetical Products, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.