

Известно, что нитропроизводные азинов проявляют различные виды биологической активности [1-9]. Настоящее исследование посвящено синтезу и изучению биологической активности полинитрометил-1,3,5-триазинов, содержащих алкоксильные и аминные заместители. Биологическая активность производных адамантана общеизвестна [10-13]. В монографиях [10, 11] отмечается, что введение каркасного углеводородного радикала в структуру известных биологически активных веществ может приводить к изменению их спектра действия, поэтому обоснованно можно полагать, что адамантил-окситринитрометил-1,3,5-триазины также будут биологически активными. В продолжение работ по химии энергонасыщенных полинитрометил-1,3,5-триазинов [16-23] в плане конверсии изучено получение адамантилокситринитрометил-1,3,5-триазинов с применением бромадамантанов и серебряной соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1), которая получена по обменным реакциям из тетраметиламмониевой соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1а). Синтез 1а описан в работе [16] (Схема 1). Ранее показано [15, 16], что взаимодействие 1 с первичными и вторичными алкил-галогенидами сопровождается образованием соответствующих 2-алкокси-4,6-бис(тринитро-метил)-1,3,5-триазинов, причем протекание реакций обусловлено электрофильным катализом катионами серебра, т.к. 1а в тех же условиях не подвергается алкилированию. В [22] описаны реакции взаимодействия 1-бромадамантана, 1,3-дибромадамантана, с первичными и вторичными спиртами при катализе солями серебра с образованием соответствующих эфиров. Для 1-хлорадамантана [23] описана реакция с метилатом натрия с образованием 1-метоксиадамантана. Данных по синтезу адамантилоксигетероциклов по реакции галогенадамантанов с гидрокси-гетероциклами или их солями не найдено. Нами изучено взаимодействие 1 с бром-адамантанами: 1-бромадамантаном (2а), 1-бром-3,5-диметиладамантаном (2б) и 2-бромадамантаном (2с). Показано, что в кипящем бензоле 1 взаимодействует с 2а-с с образованием соответствующих 2-адамантилокси-4,6-бис(тринитро-метил)-1,3,5-триазинов (3а-с) (Схема 2). Принятый механизм электрофильного катализа катионами серебра заключается в координации ионов серебра с замещаемым галогеном, что приводит к образованию карбокатиона, который подвергается нуклеофильной атаке [24]. Различия в реакционной способности отмечаются для реакций сольволиза галогенадамантанов и адамантантил-тозилатов, например, скорость сольволиза 1-адамантантилтозилата в 10⁵ раз больше, чем скорость сольволиза 2-адамантантилтозилата [11], что обусловлено значительно большей устойчивостью 1-адамантил-катиона по сравнению с вторичным 2-адамантил-катионом. В этой связи отметим, что в препаративных синтезах 3а-с не обнаружено, судя по времени реакции (4 часа, контроль по ТСХ), различий в реакционной способности 1-бром-адамантанов (2а, 2б) и 2-бромадамантана (2с).

Очевидно, при взаимодействии 1 с бромадамантанами катионы серебра одинаково эффективно способствует образованию адамантил-катионов как из 1-бромадамантанов, так и 2-бромадамантана. В производных 3 как и в других тринитрометил-1,3,5-триазилах [17-21, 25-27] одна тринитрометильная группа может замещаться в ацетоне при основном катализе (карбонат калия, триэтиламин, гидрофосфат натрия) под действием различных нуклеофилов: п-нитрофенола с образованием 2-адамантилокси-4-п-нитрофеноксид-6-три-нитрометил-1,3,5-триазинов (4а-с), пропан-1-ола с образованием 2-адамантилокси-4-пропокси-6-три-нитрометил-1,3,5-триазинов (5а-с), морфолина с образованием 2-адамантилокси-4-морфолино-6-три-нитрометил-1,3,5-триазинов (6а-с) (Схема 3). Строение новых синтезированных производных 3-7 подтверждено данными ИК-, ЯМР-1H и 13C-спектроскопии. Таким образом, на основе бромадамантанов и серебряной соли 2-гидрокси-4,6-бис(тринитро-метил)-1,3,5-триазина разработан метод синтеза из энергонасыщенных веществ потенциально биологически активных адаман-тиокситринитрометил-1,3,5-триазинов.