

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-АРИЛАДАМАНТАНОВ

© 2023 г. Е. А. Ивлева*, Н. С. Орлинский, М. С. Заборская, Ю. Н. Климочкин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244
*e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 10.12.2022 г.

Принята к публикации 11.12.2022 г.

Осуществлен синтез и исследованы превращения 1-ариладамантанов в дымящей азотной кислоте. Нитроксилирование насыщенного каркаса 1-ариладамантанов сопровождается и нитрованием ароматического фрагмента молекулы с образованием 3-(динитроарил)-1-адамантилнитратов. Синтезирован ряд новых полифункциональных соединений на основе реакций замещенных 3-(динитроарил)-1-адамантилнитратов с нуклеофилами в среде концентрированной серной кислоты. За счет полифункциональности полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных субстратов в синтезе веществ с широким спектром биологической активности и материалов с комплексом ценных свойств.

Ключевые слова: 1-ариладамантаны, нитроксилирование, нитрование, полифункциональные соединения, карбоновые кислоты, спирты, изотиоцианаты, ацетамиды, серная кислота

DOI: 10.31857/S0514749223110083, **EDN:** MVYZEC

ВВЕДЕНИЕ

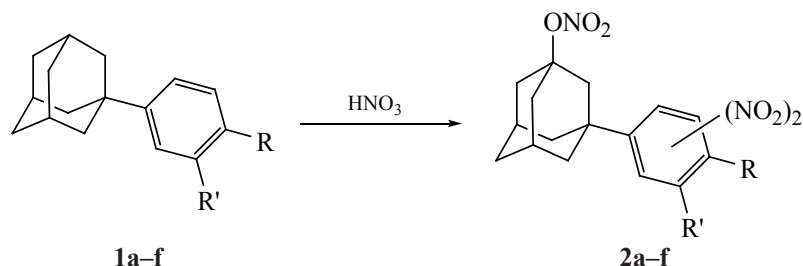
Уникальность строения адамантана, проявляющаяся в свойствах его производных, является основным фактором, определяющим неослабевающее внимание к химии этого соединения [1]. Исследования в области изучения биологической активности производных адамантана продолжают интенсивно развиваться [2–11]. Полифункциональные производные перспективны с точки зрения их практического использования: некоторые соединения нашли свое применение в супрамолекулярной химии [12], качестве взрывчатых веществ [13], топлив авиакосмической техники [14, 15], катализаторов [16], в создании металлорганических координационных полимеров [17, 18], пористых материалов [19], хемилюминисцентных молекулярных зондов [20–22], молекулярных электронных устройств [23].

Одним из перспективных направлений исследования производных адамантана является функционализация 1-ариладамантанов с последующим

изучением биологической активности и синтетического потенциала полученных полифункциональных производных. Актуальность данного направления обусловлена неослабевающим интересом к исследованиям областей практического применения веществ, имеющих фрагмент ариладамантанов в своих структурах. Например, такие соединения могут быть использованы в качестве антипиренов для поликарбоната [24], сенсоров для обнаружения взрывчатых веществ [25], флуоресцентных материалов [26], материалов для адсорбции газов [27], катализаторов [28], компонентов, улучшающих свойства органических полупроводниковых материалов [29].

Вторым аспектом актуальности является наличие биологической активности. Соединения, содержащие в своих структурах фрагменты 1-ариладамантанов, обладают противоопухолевой [30, 31], противораковой [32, 33], противовоспалительной [34], противовирусной [35] активностями, являются ингибиторами диацилглицеролацилтрансфе-

Схема 1



разы [36]. 6-[3-(1-Адамантил)-4-метоксифенил]-нафталин-2-карбоновая кислота (адапален) введена в медицинскую практику в качестве препарата для лечения кожных заболеваний [2–4, 37].

В настоящей работе осуществлен синтез 1-ариладамантанов, изучены особенности их нитроксилирования в дымящей азотной кислоте и получен ряд новых полифункциональных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1-Ариладамантаны **1a–f** получали алкилированием ароматических субстратов 1-адамантанолом в среде концентрированной серной кислоты [38]. В реакции 1-ариладамантанов **1a–f** с дымящей азотной кислотой происходит как нитроксилирование каркаса, так и нитрование ароматического фрагмента (схема 1). Реакции проводили с использованием 16–120 экв дымящей азотной кислоты в диапазоне от минус 10 до плюс 15°C в течение 3–5 ч в зависимости от структуры исходного 1-ариладамантана **1a–f**. Условия представлены в табл. 1.

При взаимодействии 1,3-бис(4-метилфенил)-адамантана (**1g**) с дымящей HNO_3 в зависимости от условий реакции образуются продукты различной структуры (схема 2). Так, при проведении реакции аналогично субстрату **1b** нитроксилирование каркаса не протекает, и образуется продукт **3**. Для получения 3,5-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрата (**2g**) реакцию необходимо проводить в более жестких условиях.

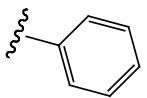
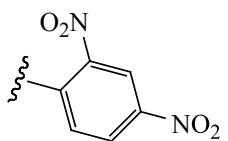
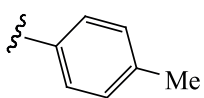
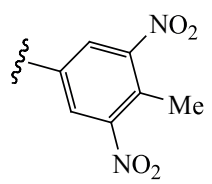
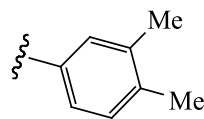
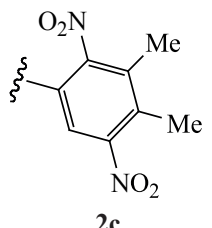
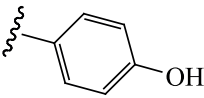
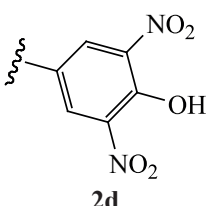
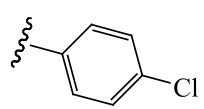
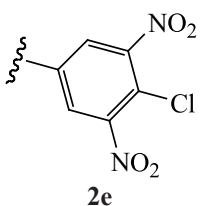
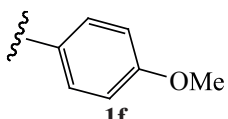
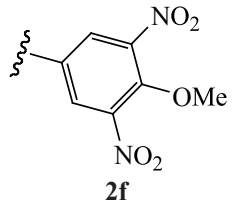
В спектрах ЯМР ^{13}C синтезированных соединений **2a–g** в области 88–92 м.д. присутствует сигнал четвертичного атома углерода каркаса адамантана, связанного с ONO_2 -группой. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **3** сигнал в данной области отсутствует.

Структуру соединения **2c** устанавливали с помощью 2D ЯМР спектроскопии. По данным

спектра ^1H - ^{13}C HMBC для ароматического протона (7.72 м.д.) при C^6 (121.3 м.д.) наблюдаются следующие корреляции: с четвертичным атомом углерода адамантанового каркаса (41.8 м.д.), с атомом углерода C^4 ароматического фрагмента (131.4 м.д.), а также с четвертичными атомами углерода ароматического фрагмента C^2 и C^5 , связанных с нитрогруппами (151.2 и 152.6 м.д.). Не обнаружено дальнего взаимодействия ароматического протона (7.72 м.д.) при C^6 (121.3 м.д.) с атомом углерода метильной группы при C^4 (131.4 м.д.). Для нитросоединений ароматического ряда в спектрах HMBC характерно наличие констант 2J и 3J (для атомов водорода в *o*-положении к NO_2 группе и для метильных групп) [39]. Протоны метильной группы при атоме C^4 имеют кросс-пики с атомами C^3 , C^4 и C^5 соответственно (131.4, 132.2 и 152.6 м.д.). Протоны метильной группы при атоме C^3 взаимодействуют с атомами углерода C^2 , C^3 и C^4 соответственно (151.2, 132.2 и 131.4 м.д.). В спектре ^1H - ^{13}C HMBC не наблюдается корреляций с атомами углерода связи $\text{C}_{\text{Ad}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ (41.8 и 136.2 м.д.), имеются корреляции атомов водорода и углерода адамантанового фрагмента (рис. 1). В пользу предложенной структуры свидетельствует отсутствие корреляций ароматического протона (7.72 м.д.) при C^6 (121.3 м.д.) с метильными группами (15.3, 15.7 м.д.).

Реакции 4-(1-адамантил)фенола (**1d**) проводили в более мягких условиях: в присутствии уксусной кислоты с целью снижения кислотности реакционной среды и при температуре -10 – 0°C . В зависимости от количества HNO_3 и уксусной кислоты были получены различные продукты. Так, при использовании 35 экв HNO_3 и 4 экв уксусной кислоты в результате реакции были получены 3-нитрокси-1-адамантанол (**4**) и 2,4,6-тринитрофенол (**5**) (схема 3). Мы предполагаем, что произо-

Условия синтеза соединений **2a–f**

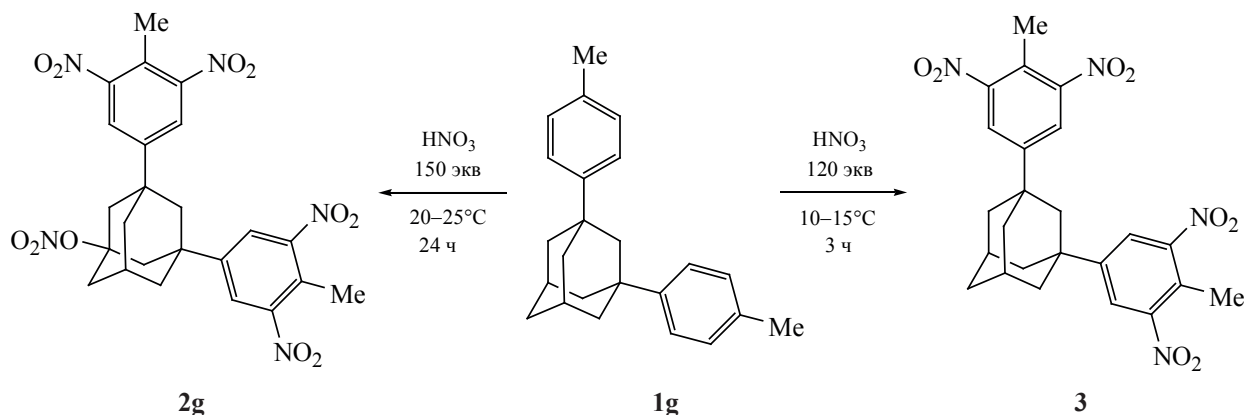
Субстрат	Количество HNO ₃ (экв)	Температура, °C	Время, ч	Продукт	Выход, %
 1a	70	10–15	3	 2a	43
 1b	120	10–15	3	 2b	57
 1c	120	10–15	5	 2c	49
 1d	16 ^a	–10–0	3	 2d	53
 1e	100	10–15	5	 2e	69
 1f	30	–10–0	5	 2f	35

^a Реакцию проводили в присутствии 4 экв уксусной кислоты

шло *ipso*-замещение, приводящее к разрыву связи C–C между каркасным и ароматическим фрагментами с образованием соединений **4** и **5**. В спектре ЯМР ¹³C о соединения **4** присутствуют сигналы

четвертичных атомов углерода при 90.3 (C–ONO₂) и 68.3 (C–OH) м.д. и отсутствуют сигналы в области 120–150 м.д., отвечающих атомам углерода ароматического фрагмента. Из маточного раство-

Схема 2



ра после фильтрования продукта **4** была выделена пикриновая кислота **5** с выходом 20%, температура плавления которой совпадает с литературной [40].

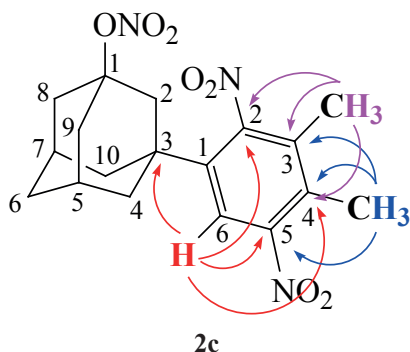
При использовании 2 экв HNO_3 и 20 экв уксусной кислоты удалось селективно провести нитрование ароматического фрагмента, не затрагивая каркас адамантана. В результате был получен 1-(3,5-динитро-4-гидроксифенил)адамантан (**6**) с выходом 70% (схема 4). В спектре ЯМР ^1H сигналы 15 протонов адамантанового фрагмента проявились в виде сложных мультиплетов при 1.64–2.15 м.д., имеется синглет при 8.28 м.д., отвечающий сигналам протонов ароматического фрагмента и синглет в области слабого поля, отвечающий протону гидроксильной группы. В спектре ЯМР ^{13}C отсутствует сигнал при 90 м.д.

Известно, что нитроксипроизводные адамантанового ряда являются исходными соединениями при синтезе различных функциональных производных [41–52]: карбоновых кислот, амидов, спир-

тов, изотиоцианатов и др. Полученные нитроксипроизводные **2a–g** были использованы для получения вышеуказанных классов соединений, при этом некоторые из продуктов синтезировали напрямую из исходных 1-ариладамантанов через образование соответствующих нитратов *in situ*.

Реакцию Коха–Хаафа проводили в среде 96%-ной серной кислоты при комнатной температуре в течение 2 ч. Выходы карбоновых кислот **7a–f** составили 80–93% (схема 5). О прохождении реакции свидетельствует исчезновение сигнала четвертичного атома углерода в области 88–92 м.д. и появление сигнала атома углерода карбоксильной группы в области 181–184 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C полученных кислот. В случае субстрата (**2g**) синтез соответствующей карбоновой кислоты (**7g**) проводили с использованием 100%-ной серной кислоты (схема 5). Выход продукта **7g** составил 85%. При использовании серной кислоты меньшей концентрации (96%) реакция останавливается на образовании соответствующего спирта.

Выдерживание соединений **2a–f** в концентрированной серной кислоте и последующее разбавление реакционной смеси водой позволило получить соответствующие спирты **8a–f** с высокими выходами (76–93%). При добавлении в реакционную смесь тиоцианата калия образуются соответствующие изотиоцианаты **9a–f** (схема 6). Выходы составили 38–61%. Аналогично проводили реакции с участием нитроксипроизводного **2g**. Как и в случае реакции Коха–Хаафа, синтез изотиоцианата **9g** осуществляли в 100%-ной серной кислоте (схема 7).



Корреляции атомов водорода ароматического фрагмента с некоторыми атомами углерода в спектре ^1H - ^{13}C NMBC соединения **2c**

Схема 3

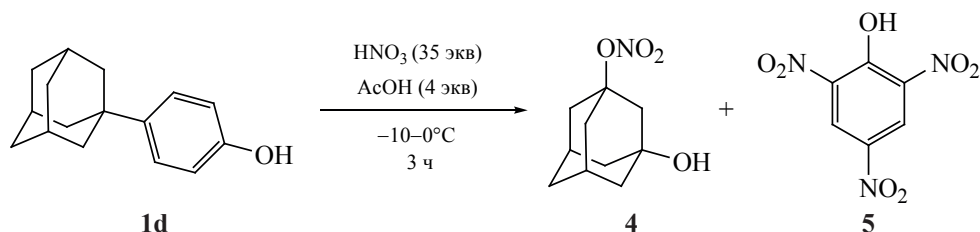
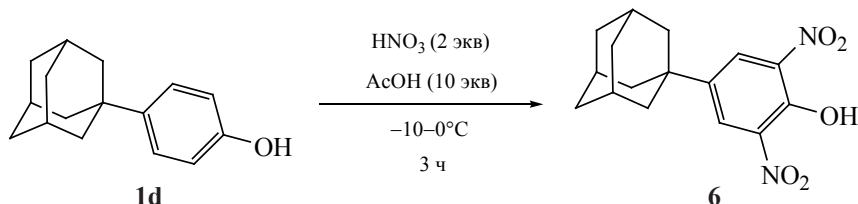


Схема 4



В спектрах ЯМР ^{13}C спиртов **8a–g** присутствует сигнал четвертичного атома углерода связи C–OH в области 67–69 м.д., в случае изотиоцианатов **9a–g** сигнал атома углерода связи C–N проявляется при 52–59 м.д.

1-Ариладамантаны **1a, d, e** вводили в реакцию Риттера по методике [53] с образованием соответствующих нитроксипроизводных *in situ*. Соединения **10b, g** были получены ранее аналогичным образом и описаны в статье [53]. Ацетамиды **10c, f** получали из нитроксипроизводных **2c, f**

(схема 8). Выходы составили 81–96%. Спектры ЯМР ^1H соединений **8a, d–f** характеризуются наличием синглетов области 5.50–6.00 м.д., которые соответствуют протону NH-группы ацетамидного фрагмента. В спектрах ЯМР ^{13}C имеются сигналы четвертичных атомов углерода каркаса (связь C–N) и ацетамидного фрагмента в области 50–54 и 170–171 м.д. соответственно.

С целью дальнейшего изучения биологической активности нами были получены амины на основе 1-арилadamантанов. Соединения **11a** и **b** синтези-

Схема 5

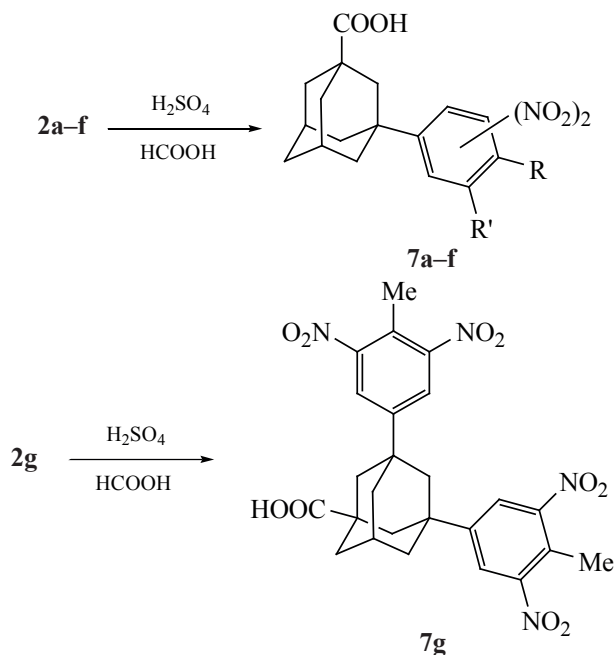


Схема 6

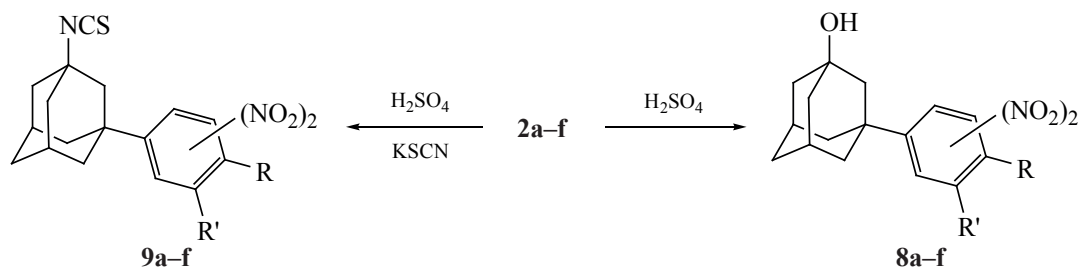
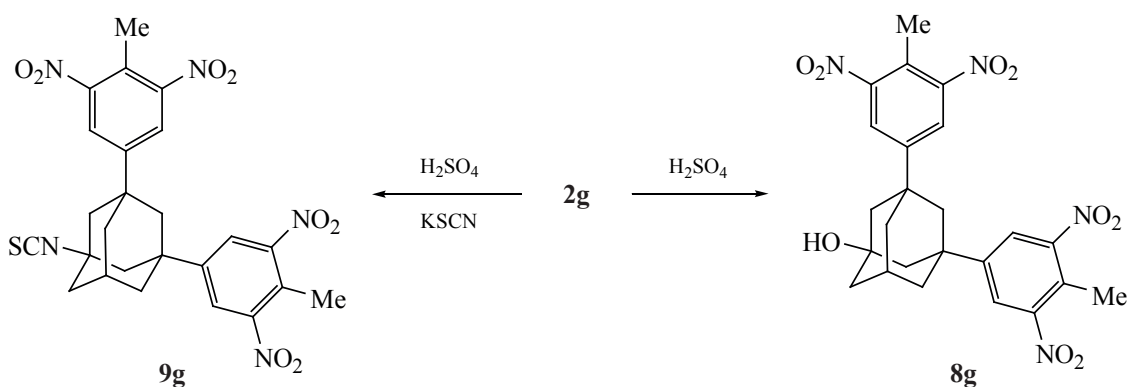


Схема 7



ровали напрямую из углеводородов **1a** и **b** по ранее разработанной методике [54] (схема 9).

Кислотным гидролизом 3,5-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)-1-адамантилацетида (**10g**) получили соответствующий амин в виде гидрохлорида **11g** (схема 10). Реакцию проводили в автоклаве при нагревании.

В спектрах ЯМР ^1H полученных аминов сигналы протонированных аминогрупп проявляют-

ся в виде уширенных синглетов в области 8.2–8.5 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы четвертичных атомов углерода, связанных с протонированными аминогруппами, резонируют при 52.0–53.0 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JEOLNMR-ECX400 (Япония) (400, 100 МГц, соответственно), внутренний стандарт

Схема 8

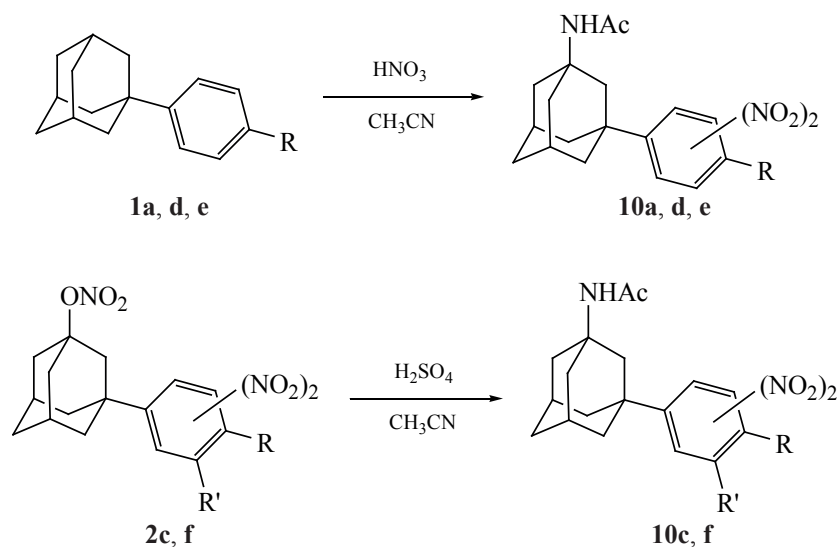
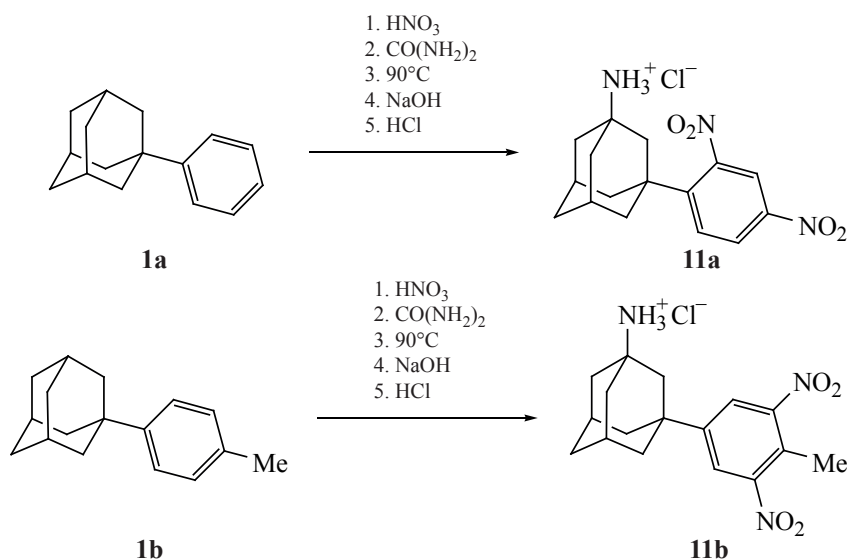


Схема 9



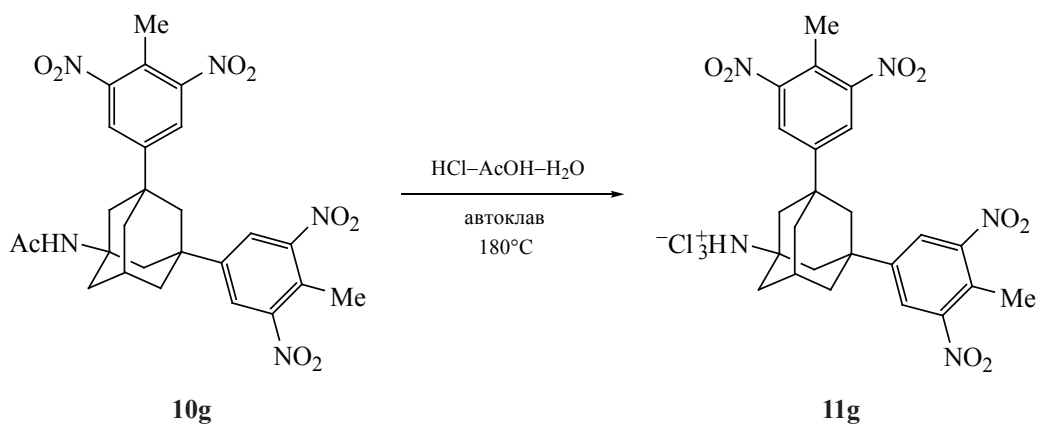
ТМС. Химические сдвиги сигналов определены в шкале δ м.д. Температуры плавления определены капиллярным методом на приборе МРМ-Н2 90-264V/АС (Германия), не корректировались. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе EuroVector 3000 ЕА (Италия) с использованием в качестве стандарта L-цистина. Чистота соединений $\geq 96.0\%$. Синтез 1-ариладамантанов **1a–c**, **e–g** осуществляли по методике [38] из 1-адамantanола, 3,5-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)-1-адамантилацетамида (**10g**) – по методике [53], 4-(1-адамантил)фенол (**1d**) брали из коллекции реактивов кафедры органической химии СамГТУ.

Взаимодействие 1-ариладамантанов 1a–f с дымящей азотной кислотой. К дымящей азотной

кислоте при перемешивании порциями прибавляли исходный углеводород **1a–f**, соблюдая требуемый температурный режим. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании и выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды и сушили. Условия синтеза соединений **2a–f** представлены в таблице.

3-(2,4-Динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2a). Получен 2 г (0.0094 моль) 1-фениладаманта (**1a**). Выход 2 г (58%). Светло-желтый порошок, т.пл. $122\text{--}124^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.62–1.74 м (2H, CH_{Ad}), 1.99–2.20 м (8H, CH_{Ad}), 2.41–2.46 м (4H, CH_{Ad}), 7.77 д (1H, CH_{Ar} , J 8.8 Гц), 8.18 д (1H, CH_{Ar} , J 2.0 Гц), 8.31 д.д (1H, CH_{Ar} , J 8.8, 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.7 (CH),

Схема 10



34.4 (CH₂), 38.6 (CH₂), 39.5 (CH₂), 42.5 (C_{четв}), 43.2 (CH₂), 89.1 (C_{четв}), 120.1 (CH), 125.5 (CH), 129.9 (CH), 145.1 (C_{четв}), 146.2 (C_{четв}), 151.1 (C_{четв}). Найдено, %: С 52.96; Н 4.60; N 11.68. C₁₆H₁₇N₃O₇. Вычислено, %: С 52.89; Н 4.72; N 11.57.

3-(4-Метил-3,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2b). Получен 1.5 г (0.0066 моль) 1-(4-метилфенил)адамантиана (1b). Выход 1.4 г (56%). Светло-желтый порошок, т.пл. 107–108°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 1.59–1.63 м (2H, CH_{Ad}), 1.86 с (4H, CH_{Ad}), 2.10 с (4H, CH_{Ad}), 2.25 с (2H, CH_{Ad}), 2.36 с (5H, CH_{Ad}, CH₃), 8.19 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 14.3 (CH₃), 31.0 (CH), 34.3 (CH₂), 38.4 (CH₂), 41.0 (CH₂), 43.5 (CH₂), 91.5 (C_{четв}), 123.9 (C_{четв}), 124.9 (CH), 149.9 (C_{четв}), 151.7 (C_{четв}). Найдено, %: С 54.23; Н 4.97; N 11.24. C₁₇H₁₉N₃O₇. Вычислено, %: С 54.11; Н 5.08; N 11.14.

3-(3,4-Диметил-2,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2c). Получен из 3 г (0.0125 моль) 1-(3,4-диметилфенил)адамантиана (1c). Продукт перекристаллизовывали из смеси гексан–ацетон (3:1). Выход 2.42 г (49%). Желтые кристаллы, т.пл. 124–125°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.67–1.68 м (2H, CH_{Ad}), 1.95–1.96 м (4H, CH_{Ad}), 2.09–2.19 м (7H, CH_{Ad}, CH₃), 2.32 с (2H, CH_{Ad}), 2.39–2.43 м (5H, CH_{Ad}, CH₃), 7.72 с (1H, H_{Ar}⁶). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 15.3 (C_{Ar}⁷), 15.7 (C_{Ar}⁸), 30.8 (C_{Ad}^{5,7}), 34.5 (C_{Ad}⁶), 38.6 (C_{Ad}^{4,10}), 39.7 (C_{Ad}^{8,9}), 41.8 (C_{Ad}³), 43.3 (C_{Ad}²), 89.2 (C_{Ad}¹), 121.3 (C_{Ar}⁶), 131.4 (C_{Ar}⁴), 132.2 (C_{Ar}³), 136.2 (C_{Ar}¹), 151.2 (C_{Ar}²), 152.6 (C_{Ar}⁵). Найдено, %: С 55.33; Н 5.31; N 10.62. C₁₈H₂₁N₃O₇. Вычислено, %: С 55.24; Н 5.41; N 10.74.

3-(4-Гидрокси-3,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2d). Получен из 5 г (0.022 моль) 4-(1-адамантил)фенола (1d). Нитроксилирование проводили в присутствии 4 экв уксусной кислоты. Выход 4.5 г (54%). Желтый порошок, т.пл. 134–136°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.68–1.89 м (12H, CH_{Ad}), 2.11–2.25 м (2H, CH_{Ad}), 8.28 с (2H, CH_{Ar}), 11.29 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.6 (CH), 35.9 (CH₂), 36.2 (CH₂), 36.3 (C_{четв}), 39.8 (CH₂), 42.8 (CH₂), 90.3 (C_{четв}), 128.4 (CH), 137.4 (C_{четв}), 143.3 (C_{четв}), 147.4 (C_{четв}). Найдено, %: С 50.75; Н 4.43; N 11.00. C₁₆H₁₇N₃O₈. Вычислено, %: С 50.66; Н 4.52; N 11.08.

3-(4-Хлор-3,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2e). Получен из 1 г (0.0041 моль) 1-(4-хлорфенил)адамантиана (1e). Выход 1.12 г (69%). Белый порошок, т.пл. 99–101°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.66–2.00 м (8H, CH_{Ad}), 2.11–2.28 м (4H, CH_{Ad}), 2.53 с (2H, CH_{Ad}), 7.94 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 30.7 (CH), 34.5 (CH₂), 38.6 (CH₂), 40.8 (C_{четв}), 41.2 (CH₂), 44.1 (CH₂), 89.0 (C_{четв}), 118.2 (C_{четв}), 124.9 (CH), 149.8 (C_{четв}), 150.3 (C_{четв}). Найдено, %: С 48.40; Н 3.96; N 10.60. C₁₆H₁₆ClN₃O₇. Вычислено, %: С 48.31; Н 4.05; N 10.56.

3-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2f). Получен из 3 г (0.012 моль) 1-(4-метоксифенил)адамантиана (1f). Продукт перекристаллизовали из метанола. Выход 1.72 г (35%). Желтый порошок, т.пл. 124–126°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.70–1.79 м (2H, CH_{Ad}), 1.87–1.94 м (4H, CH_{Ad}), 2.15–2.27 м (6H, CH_{Ad}), 2.52 с (2H, CH_{Ad}), 4.04 с (3H, OCH₃), 7.98 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 30.8 (CH), 34.6 (CH₂), 38.6 (CH₂), 40.5 (C_{четв}), 41.3 (CH₂), 44.2 (CH₂), 64.8 (CH₃), 89.2 (C_{четв}), 125.9 (CH), 145.4 (C_{четв}), 145.5 (C_{четв}), 145.9 (C_{четв}). Найдено, %: С 52.00; Н 4.79; N 10.62. C₁₇H₁₉N₃O₈. Вычислено, %: С 51.91; Н 4.87; N 10.68.

3,5-бис(4-Метил-3,5-динитрофенил)-1-адамантилнитрат (2g) получен аналогично из 1 г (0.0032 моль) 1,3-бис(4-метилфенил)адамантиана (1g), 20 мл (0.48 моль) дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 24 ч при температуре 20–25°C. Выход 1.42 г (80%). Светло-желтые кристаллы, т.пл. 187–189°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.91–2.10 м (6H, CH_{Ad}), 2.20–2.44 м (6H, CH_{Ad}), 2.53 с (6H, CH₃), 2.61–2.80 м (1H, CH_{Ad}), 7.98 с (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 14.7 (CH₃), 30.6 (CH), 37.6 (CH₂), 40.0 (CH₂), 41.0 (C_{четв}), 43.3 (CH₂), 47.0 (CH₂), 88.5 (C_{четв}), 124.4 (CH), 125.9 (C_{четв}), 147.6 (C_{четв}), 152.0 (C_{четв}). Найдено, %: С 51.83; Н 4.04; N 12.43. C₂₄H₂₃N₅O₁₁. Вычислено, %: С 51.71; Н 4.16; N 12.56.

Синтез 1,3-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)-адамантиана (3). К 32 мл (0.76 моль) дымящей азотной кислоты при перемешивании порциями прибавляли 2 г (0.0064 моль) 1,3-бис(4-метилфенил)адамантиана (1g) при температуре не

выше 15°C. Реакционную смесь выдерживали в течение 5 ч при 15°C, а затем выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной среды. Выход 3.5 г (85%). Светло-желтый порошок, т.пл. 167–169°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.83 с (2H, CH_{Ad}), 2.00 с (7H, CH_{Ad}), 2.10–2.16 м (1H, CH_{Ad}), 2.39–2.45 м (2H, CH_{Ad}), 2.53 с (6H, CH_3), 7.97 с (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.7 (CH_3), 28.9 (CH), 34.9 (CH_2), 37.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.3 (CH_2), 48.0 (CH_2), 124.4 (CH), 124.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 150.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 58.13; H 4.79; N 11.20. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: C 58.06; H 4.87; N 11.29.

Синтез 3-гидрокси-1-адамантилнитрата (4). К смеси 1 г (0.0044 моль) 4-(1-адамантил)фенола (**1d**) в 1 мл уксусной кислоты при температуре не выше 0°C при перемешивании порциями прикапывали 15 мл (0.36 моль) дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при температуре 0°C, а затем выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной среды и перекристаллизовывали из метанола. Выход 0.4 г (43%). Бесцветные кристаллы, т.пл. 177–180°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.67–1.69 м (6H, CH_{Ad}), 2.11–2.12 м (6H, CH_{Ad}), 2.25 с (2H, CH_{Ad}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.8 (CH_{Ad}), 35.9 (CH_2), 36.2 (CH_2), 39.8 (CH_2), 45.4 (CH_2), 68.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 90.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 56.40; H 7.00; N 6.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 56.33; H 7.09; N 6.57.

Маточный раствор упаривали и выделяли 0.2 г (20%) **2,4,6-тринитрофенола (5)**. Желтый порошок, т.пл. 122–123°C (лит. т.пл. 122–123°C [40]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 9.18 с (2H, CH_{Ar}), 11.90 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 126.4 (CH), 137.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 138.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 153.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$).

Синтез 4-(1-адамантил)-2,6-динитрофенола (6). К смеси 1 г (0.0044 моль) 4-(1-адамантил)фенола (**1d**) в 5 мл уксусной кислоты при температуре не выше 0°C при перемешивании прикапывали 0.4 мл (0.0097 моль) дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при температуре –10–0°C, а затем выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтро-

вывали и промывали водой до нейтральной среды. Выход 0.98 г (70%). Желтый порошок, т.пл. 157–158°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.64–1.95 м (12H, CH_{Ad}), 2.09–2.15 м (3H, CH_{Ad}), 8.28 с (2H, CH_{Ar}), 11.29 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.6 (CH), 36.2 (CH_2), 36.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 42.8 (CH_2), 128.4 (CH), 137.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 143.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 147.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 60.46; H 5.65; N 8.72. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 60.37; H 5.70; N 8.80.

Общая методика синтеза карбоновых кислот 7a–g. К раствору 1 г нитроксипроизводного **2a–g** в 5 мл 96%-ной серной кислоты при 0–5°C при перемешивании по каплям добавляли 17.5 экв 100%-ной муравьиной кислоты в течение 30 мин. Температура при этом поднималась до 20°C. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч, выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной среды.

3-(2,4-Динитрофенил)адамantan-1-карбоновая кислота (7a). Выход 0.64 г (80%). Светло-желтый порошок, т.пл. 216–220°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.67–1.79 м (2H, CH_{Ad}), 1.90–2.05 м (8H, CH_{Ad}), 2.20–2.42 м (4H, CH_{Ad}), 7.80 д (1H, CH_{Ar} , J 8.8 Гц), 8.17 д (1H, CH_{Ar} , J 2.4 Гц), 8.29 д.д (1H, CH_{Ar} , J 8.8, 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.3 (CH), 37.5 (CH_2), 39.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 39.8 (CH_2), 41.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 42.1 (CH_2), 44.0 (CH_2), 119.9 (CH), 125.2 (CH), 130.1 (CH), 146.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 146.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 182.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 59.05; H 5.13; N 7.99. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 58.96; H 5.24; N 8.09.

3-(4-Метил-3,5-динитрофенил)адамantan-1-карбоновая кислота (7b). Выход 0.9 г (93%). Белый порошок, т.пл. 237–238°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.77–1.82 м (2H, CH_{Ad}), 1.86–1.93 м (6H, CH_{Ad}), 1.99–2.04 м (4H, CH_{Ad}), 2.30 с (2H, CH_{Ad}), 2.52 с (CH_3), 7.95 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.7 (CH_3), 28.3 (CH), 35.1 (CH_2), 37.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 37.5 (CH_2), 41.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.7 (CH_2), 43.2 (CH_2), 124.5 (CH), 124.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 150.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 182.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 60.06; H 5.48; N 7.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 59.99; H 5.59; N 7.77.

3-(3,4-Диметил-2,5-динитрофенил)адамantan-1-карбоновая кислота (7c). Выход 0.84 г

(86%). Белый порошок, т.пл. 191–194°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.42–1.58 м (3H, CH_{Ad}), 1.69–1.77 м (5H, CH_{Ad}), 1.83–1.89 м (4H, CH_{Ad}), 1.96–1.99 м (2H, CH_{Ad}), 2.10 с (3H, CH_3), 2.26 с (3H, CH_3), 7.94 с (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 15.3 (CH_3), 15.5 (CH_3), 28.5 (CH), 35.0 (CH_2), 37.7 (CH_2), 38.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.0 (CH_2), 41.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 42.3 (CH_2), 121.9 (CH), 130.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 132.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 137.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 152.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 178.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 60.88; H 5.84; N 7.40. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 60.95; H 5.92; N 7.48.

3-(4-Гидрокси-3,5-динитрофенил)адамантан-1-карбоновая кислота (7d). Выход 0.85 г (90%). Желтый порошок, т.пл. 192–196°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.70–1.89 м (10H, CH_{Ad}), 2.01–2.14 м (4H, CH_{Ad}), 8.28 с (4H, CH_{Ar}), 11.2 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.6 (CH), 36.2 (CH_2), 36.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 36.5 (CH_2), 38.6 (CH_2), 40.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 42.8 (CH_2), 128.4 (CH), 137.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 143.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 147.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 184.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 56.46; H 4.90; N 7.60. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 56.35; H 5.01; N 7.73.

3-(4-Хлор-3,5-динитрофенил)адамантан-1-карбоновая кислота (7e). Выход 0.80 г (81%). Белый порошок, т.пл. 227–230°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.52–1.82 м (10H, CH_{Ad}), 1.92 уш.с (2H, CH_{Ad}), 2.13–2.19 м (2H, CH_{Ad}), 8.33 (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 28.4 (CH), 35.0 (CH_2), 37.8 (CH_2), 40.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.9 (CH_2), 41.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 43.1 (CH_2), 115.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 125.8 (CH), 149.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 153.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 178.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 53.70; H 4.43; N 7.21. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: C 53.62; H 4.50; N 7.36.

3-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)адамантан-1-карбоновая кислота (7f). Выход 0.84 г (88%). Белый порошок, т.пл. 218°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.70–2.00 м (12H, CH_{Ad}), 2.31 с (2H, CH_{Ad}), 4.03 с (3H, OCH_3), 8.00 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.3 (CH), 35.0 (CH_2), 37.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 37.5 (CH_2), 41.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.7 (CH_2), 43.2 (CH_2), 64.8 (CH_3), 126.0 (CH), 145.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 145.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 147.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 183.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 57.53; H 5.30; N 7.34. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: C 57.44; H 5.36; N 7.44.

3,5-Бис(4-метил-3,5-динитрофенил)адамантан-1-карбоновая кислота (7g). получена анало-

гично кислотам **7a–f**. Реакцию проводили в среде 100%-ной серной кислоты, время выдерживания – 24 ч. Выход 0.82 г (85%). Белый порошок, т.пл. 300–304°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.87–2.16 м (12H, CH_{Ad}), 2.53 с (6H, CH_3), 2.59–2.64 м (1H, CH_{Ad}), 7.99 с (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.7 (CH_3), 28.8 (CH), 36.5 (CH_2), 38.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.3 (CH_2), 42.2 (CH_2), 42.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 47.1 (CH_2), 124.4 (CH), 125.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 149.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 181.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 55.63; H 4.43; N 10.42. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 55.56; H 4.48; N 10.37.

Общая методика синтеза спиртов 8a–g. К 5 мл 96%-ной серной кислоты порциями при перемешивании прибавляли 0.5 г соответствующего нитроксипроизводного **2a–g**. Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, а затем выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной среды. По данному методу получены:

3-(2,4-Динитрофенил)адамантан-1-ол (8a). Выход 0.4 г (76%). Светло-желтый порошок, т.пл. 96–98°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.58–1.66 м (2H, CH_{Ad}), 1.70–1.78 м (4H, CH_{Ad}), 1.87–1.91 м (2H, CH_{Ad}), 1.98–2.00 м (4H, CH_{Ad}), 2.33 с (2H, CH_{Ad}), 7.78 д (1H, CH_{Ar} , J 8.8 Гц), 8.17 д (1H, CH_{Ar} , J 2.4 Гц), 8.28 д.д (1H, CH_{Ar} , J 8.8, 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.7 (CH), 34.6 (CH_2), 39.8 (CH_2), 42.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 43.9 (CH_2), 48.8 (CH_2), 68.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 119.9 (CH), 125.2 (CH), 130.1 (CH), 145.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 146.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 60.43; H 5.63; N 8.72. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 60.37; H 5.70; N 8.80.

3-(4-Метил-3,5-динитрофенил)адамантан-1-ол (8b). Продукт перекристаллизовывали из смеси гексан–ацетон (3:1). Выход 0.33 г (75%). Светло-желтый порошок, т.пл. 162–164°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.48–1.59 м (6H, CH_{Ad}), 1.68–1.76 м (6H, CH_{Ad}), 2.18 с (2H, CH_{Ad}), 2.35 с (3H, CH_3), 4.55 с (1H, OH), 8.10 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 14.3 (CH_3), 30.7 (CH), 35.0 (CH_2), 41.2 (CH_2), 44.4 (CH_2), 50.1 (CH_2), 67.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 123.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 124.8 (CH), 151.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$).

3-(3,4-Диметил-2,5-динитрофенил)адамантан-1-ол (8c). Выход 0.42 г (88%). Желтый поро-

шок, т.пл. 118–120°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.59–2.00 м (10H, CH_{Ad}), 2.11–2.43 м (10H, CH_{Ad} , CH_3), 7.75 с (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 15.3 (CH_3), 15.7 (CH_3), 30.7 (CH), 34.7 (CH_2), 39.9 (CH_2), 41.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 44.0 (CH_2), 49.0 (CH_2), 68.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 121.6 (CH), 130.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 131.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 137.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 152.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 62.50; Н 6.33; N 8.02. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 62.42; Н 6.40; N 8.09.

3-(4-Гидрокси-3,5-динитрофенил)адамантан-1-ол (8d). Выход 0.36 г (81%). Желтый порошок, т.пл. 162–164°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.59–2.15 м (12H, CH_{Ad}), 2.39 с (2H, CH_{Ad}), 8.28 с (2H, CH_{Ar}), 11.30 (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.7 (CH), 34.7 (CH_2), 39.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.6 (CH_2), 44.1 (CH_2), 50.0 (CH_2), 68.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 128.4 (CH), 137.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 141.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 147.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 57.53; Н 5.33; N 8.42. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 57.48; Н 5.43; N 8.38.

3-(4-Хлор-3,5-динитрофенил)адамантан-1-ол (8e). Выход 0.38 г (86%). Желтый порошок, т.пл. 139–141°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.64–2.00 м (10H, CH_{Ad}), 2.37–2.68 м (4H, CH_{Ad}), 7.92 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.6 (CH), 34.7 (CH_2), 40.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.4 (CH_2), 43.9 (CH_2), 49.7 (CH_2), 68.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 117.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 125.1 (CH), 149.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 54.56; Н 4.75; N 7.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 54.48; Н 4.86; N 7.94.

3-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)адамантан-1-ол (8f). Очищали колоночной хроматографией, элюент хлороформ–метанол (50:1). Выход 0.32 г (74%). Желтый порошок, т.пл. 138–139°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.65–1.84 м (12H, CH_{Ad}), 2.38 уш.с (2H, CH_{Ad}), 4.03 с (3H, CH_3), 7.95 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 30.7 (CH), 34.8 (CH_2), 40.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.6 (CH_2), 44.1 (CH_2), 50.0 (CH_2), 64.8 (CH_3), 68.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 126.1 (CH), 145.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 145.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 146.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 58.73; Н 5.70; N 8.01. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 58.61; Н 5.79; N 8.06.

3,5-Бис(4-метил-3,5-динитрофенил)адамантан-1-ол (8g). Выход 0.42 г (93%). Белый порошок, т.пл. 192–193°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.77–2.15 м (12H, CH_{Ad}), 2.35 с (6H, CH_3), 2.69 с (1H, CH_{Ad}), 7.97 с (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C

(CDCl_3), δ , м.д.: 14.7 (CH_3), 30.6 (CH), 40.2 (CH_2), 40.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 42.9 (CH_2), 47.2 (CH_2), 48.8 (CH_2), 69.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 124.5 (CH), 125.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 148.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$).

Общая методика синтеза изотиоцианатов 9a–f. К раствору 0.5 г нитроксипроизводного **2a–f** в 2.5 мл 96%-ной серной кислоты при 20°C при перемешивании порциями добавляли 2 экв тиоцианата калия. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч и выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды и очищали колоночной хроматографией с использованием системы хлороформ–метанол (50:5).

1-(2,4-Динитрофенил)-3-изотиоцианатоадамантан (9a). Выход 0.19 г (38%). Желтый порошок, т.пл. 46–48°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.62–1.73 м (2H, CH_{Ad}), 1.87–2.00 м (8H, CH_{Ad}), 2.25–2.38 м (4H, CH_{Ad}), 7.75 д (1H, CH_{Ar} , J 8.8 Гц), 8.18 д (1H, CH_{Ar} , J 2.0 Гц), 8.30 д.д (1H, CH_{Ar} , J 8.8, J 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 29.5 (CH), 34.1 (CH_2), 39.2 (CH_2), 40.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 42.7 (CH_2), 47.2 (CH_2), 58.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 120.1 (CH), 125.4 (CH), 129.9 (CH), 145.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 146.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 56.72; Н 4.84; N 11.60; S 9.00. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 56.81; Н 4.77; N 11.69; S 8.92.

1-Изотиоцианато-3-(4-метил-3,5-динитрофенил)адамантан (9b). Выход 0.25 г (51%). Желтый порошок, т.пл. 72–75°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.66–1.74 м (2H, CH_{Ad}), 1.86–2.11 м (10H, CH_{Ad}), 2.38 с (2H, CH_{Ad}), 2.53 с (3H, CH_3), 7.91 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.7 (CH_3), 29.4 (CH), 34.3 (CH_2), 38.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 41.0 (CH_2), 42.8 (CH_2), 48.3 (CH_2), 58.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 124.3 (CH), 125.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 149.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 58.00; Н 5.04; N 11.30; S 8.68. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 57.90; Н 5.13; N 11.25; S 8.59.

1-(3,4-Диметил-2,5-динитрофенил)-3-изотиоцианатоадамантан (9c). Выход 0.30 г (61%). Желтый порошок, т.пл. 47–49°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.48–1.94 м (10H, CH_{Ad}), 2.11–2.38 м (10H, CH_{Ad} , CH_3), 7.91 с (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 15.4 (CH_3), 15.5 (CH_3), 29.1 (CH), 34.1 (CH_2), 39.2 (CH_2), 39.5 (CH_2), 40.2

(C_{четв}), 43.4 (CH₂), 52.1 (C_{четв}), 121.8 (CH), 131.4 (C_{четв}), 132.3 (C_{четв}), 136.5 (C_{четв}), 151.7 (C_{четв}), 151.9 (C_{четв}). Найдено, %: C 58.95; H 5.40; N 10.72; S 8.38. C₁₉H₂₁N₃O₄S. Вычислено, %: C 58.90; H 5.46; N 10.85; S 8.27.

4-(3-Изотиоцианато-1-адамантил)-2,6-динитрофенол (9d). Выход 0.26 г (53%). Желтый порошок, т.пл. 100–103°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.64–1.96 м (10H, CH_{Ad}), 1.97–2.15 м (4H, CH_{Ad}), 8.27 с (2H, CH_{Ar}), 11.32 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.6 (CH), 35.6 (CH₂), 36.2 (CH₂), 36.3 (C_{четв}), 42.8 (CH₂), 43.8 (CH₂), 58.5 (C_{четв}), 128.4 (CH), 137.4 (C_{четв}), 143.3 (C_{четв}), 147.4 (C_{четв}). Найдено, %: C 58.48; H 4.43; N 11.12; S 8.59. C₁₇H₁₇N₃O₅S. Вычислено, %: C 54.39; H 4.56; N 11.19; S 8.54.

1-(4-Хлор-3,5-динитрофенил)-3-изотиоцианатадамантан (9e). Выход 0.23 г (48%). Желтый порошок, т.пл. 86–88°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 1.48–1.62 м (4H, CH_{Ad}), 1.70–1.95 м (6H, CH_{Ad}), 2.07–2.25 м (4H, CH_{Ad}), 8.29 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 29.1 (CH), 34.1 (CH₂), 39.1 (CH₂), 39.2 (C_{четв}), 42.1 (CH₂), 44.4 (CH₂), 52.2 (C_{четв}), 116.2 (C_{четв}), 125.8 (CH), 149.5 (C_{четв}), 151.7 (C_{четв}). Найдено, %: C 51.92; H 4.03; N 10.62; S 8.20. C₁₇H₁₆ClN₃O₄S. Вычислено, %: C 51.84; H 4.16; N 10.67; S 8.14.

1-Изотиоцианато-3-(4-метокси-3,5-динитрофенил)адамантан (9f). Выход 0.20 г (40%). Желтый порошок, т.пл. 56–57°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 1.66–2.10 м (12H, CH_{Ad}), 2.38 уш.с (2H, CH_{Ad}), 4.04 с (3H, OCH₃), 7.97 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 29.4 (CH), 34.3 (CH₂), 38.7 (C_{четв}), 41.0 (CH₂), 42.7 (CH₂), 48.4 (CH₂), 58.8 (C_{четв}), 64.8 (CH₃), 125.9 (CH), 149.4 (C_{четв}), 145.6 (C_{четв}), 145.9 (C_{четв}). Найдено, %: C 55.63; H 4.84; N 10.72; S 8.30. C₁₇H₂₀N₂O₆S. Вычислено, %: C 55.52; H 4.92; N 10.79; S 8.23.

1-Изотиоцианато-3,5-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)адамантан (9g). Получен аналогично соединениям 9a–f с использованием 100%-ной серной кислоты в качестве реакционной среды. Выход 0.22 г (44%). Желтый порошок, т.пл. 73–76°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2.00–2.63 м (18H, CH_{Ad}, CH₃), 2.70–2.84 м (1H, CH_{Ad}), 7.98 с (4H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 14.7

(CH₃), 30.1 (CH), 39.3 (CH₂), 39.6 (C_{четв}), 40.4 (CH₂), 44.4 (CH₂), 46.7 (CH₂), 52.7 (C_{четв}), 124.4 (CH), 125.4 (C_{четв}), 148.8 (C_{четв}), 151.9 (C_{четв}). Найдено, %: C 54.33; H 4.14; N 12.57; S 5.90. C₂₅H₂₃N₅O₈S. Вычислено, %: C 54.25; H 4.19; N 12.65; S 5.79.

Общая методика синтеза соединений 10a, d, e. К дымящей азотной кислоте при перемешивании порциями прибавляли соответствующий углеводород 1a, d, e. Полученную смесь выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем по каплям добавляли ацетонитрил при температуре не более 20°C и выдерживали при перемешивании еще 3 ч. После этого реакционную смесь выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной среды.

3-(2,4-Динитрофенил)-1-адамантилацетамид (10a) получен из 8 мл (0.19 моль) дымящей азотной кислоты, 1 г (0.0028 моль) соединения 1a и 2.6 мл (0.05 моль) ацетонитрила. Выход 1.48 г (96%). Желтый порошок, т.пл. 104–106°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.67–1.73 м (2H, CH_{Ad}), 1.87–1.90 м (4H, CH_{Ad}), 1.98–2.03 м (5H, CH_{Ad}, CH₃), 2.09–2.12 м (2H, CH_{Ad}), 2.27 с (2H, CH_{Ad}), 2.36 с (2H, CH_{Ad}), 5.88 с (1H, NH), 7.61 д (1H, CH_{Ar}, *J* 8.8 Гц), 8.10 д (1H, CH_{Ar}, *J* 2.0 Гц), 8.25 д.д (1H, CH_{Ar}, *J* 8.8, 2.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 24.2 (CH₃), 29.5 (CH), 34.9 (CH₂), 39.7 (CH₂), 40.3 (CH₂), 40.8 (C_{четв}), 44.4 (CH₂), 53.1 (C_{четв}), 119.9 (CH), 125.2 (CH), 130.3 (CH), 146.0 (C_{четв}), 146.3 (C_{четв}), 151.1 (C_{четв}), 171.0 (C_{четв}). Найдено, %: C 60.23; H 5.75; N 11.74. C₁₈H₂₁N₃O₅. Вычислено, %: C 60.16; H 5.89; N 11.69.

3-(4-Гидрокси-3,5-динитрофенил)-1-адамантилацетамид (10d) получен из 3 мл (0.07 моль) дымящей азотной кислоты и 1 мл (0.011 моль) уксусной кислоты, 1 г (0.0044 моль) 4-(1-адамантил)-фенола (1d) и 4.1 мл (0.072 моль). Стадию нитроксилирования проводили при –10–0°C. Выход 1.43 г (87%). Желтый порошок, т.пл. 154–157°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.66–2.22 м (17H, CH_{Ad}, CH₃), 5.31 с (1H, NH), 8.28 с (2H, CH_{Ar}), 11.29 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 24.6 (CH₃), 29.5 (CH), 35.2 (CH₂), 38.2 (C_{четв}), 40.5 (CH₂), 41.7 (CH₂), 45.7 (CH₂), 52.6 (C_{четв}), 128.4 (CH), 137.4 (C_{четв}), 143.3 (C_{четв}). Найдено, %: C 57.53; H 5.73; N 11.08. C₁₈H₂₁N₃O₆. Вычислено, %: C 57.59; H 5.64; N 11.19.

3-(4-Хлор-3,5-динитрофенил)-1-адамантилацетамида (10e) получен из 17 мл (0.41 моль) дымящей азотной кислоты, 1 г (0.0041 моль) 1-(4-хлорфенил)адамантана (**1e**) и 4.0 мл (0.07 моль) ацетонитрила. Выход 1.29 г (81%). Белый порошок, т.пл. 177–179°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.67–2.00 м (11H, CH_{Ad} , CH_3), 2.09–2.16 м (2H, CH_{Ad}), 2.19–2.33 м (4H, CH_{Ad}), 5.28 уш.с (1H, NH), 7.93 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 24.7 (CH_3), 29.5 (CH), 35.1 (CH_2), 39.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.5 (CH_2), 41.5 (CH_2), 45.4 (CH_2), 52.4 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 117.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 125.0 (CH), 149.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 169.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 54.83; H 5.03; N 10.54. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 54.90; H 5.12; N 10.67.

Общая методика синтеза соединений 10c, f. К раствору 0.5 г нитроксипроизводного **2c, f** в 2.5 мл 96%-ной серной кислоты при 20°C при перемешивании по каплям добавляли 3.5 экв ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч, выливали на измельченный лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной среды.

3-(3,4-Диметил-2,5-динитрофенил)-1-адамантилацетамид (10c). Выход 0.44 г (87%). Белый порошок, т.пл. 113–115°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.61–1.68 м (2H, CH_{Ad}), 1.89–1.94 м (9H, CH_{Ad} , CH_3), 2.02–2.11 м (2H, CH_{Ad}), 2.17 с (3H, CH_3), 2.20–2.23 м (4H, CH_{Ad}), 2.37 с (3H, CH_3), 5.31 уш.с (1H, NH), 7.74 с (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 15.3 (CH_3), 15.7 (CH_3), 24.6 (CH_3), 29.6 (CH), 35.0 (CH_2), 40.0 (CH_2), 40.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.4 (CH_2), 45.0 (CH_2), 52.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 121.5 (CH), 130.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 131.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 152.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 169.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 62.13; H 6.43; N 10.72. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: C 62.00; H 6.50; N 10.85.

3-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)-1-адамантилацетамид (10f). Выход 0.46 г (96%). Белый порошок, т.пл. 174–175°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.66–1.72 м (2H, CH_{Ad}), 1.81–1.91 м (9H, CH_{Ad} , CH_3), 2.11–2.14 м (2H, CH_{Ad}), 2.21 с (2H, CH_{Ad}), 2.32 с (2H, CH_{Ad}), 4.02 с (3H, OCH_3), 5.30 с (1H, NH), 7.97 с (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 24.7 (CH_3), 29.5 (CH), 35.2 (CH_2), 38.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 40.6 (CH_2), 41.6 (CH_2), 45.7 (CH_2), 52.5 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 64.8 (CH_3), 126.1 (CH), 145.2 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 145.5

($\text{C}_{\text{четв}}$), 147.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 169.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 58.67; H 5.83; N 10.70. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 58.60; H 5.95; N 10.79.

Методика синтеза аминов 11a и b. К дымящей азотной кислоте при перемешивании порциями прибавляли углеводород (**1a** или **b**) при температуре не выше 20°C. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Затем аккуратно порциями вносили мочевины таким образом, чтобы температура не поднималась выше 40°C. Реакционную смесь нагревали при 90°C в течение 2.5 ч, охлаждали, выливали на лед и доводили до pH 12 40%-ным раствором NaOH. Продукт экстрагировали толуолом (2×50 мл), объединенные фракции сушили над NaOH и подкисляли HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали в вакууме. Продукт перекристаллизовывали из ацетона.

Гидрохлорид 3-(2,4-динитрофенил)-1-аминоадамантана (11a) получен из 1 г (0.0047 моль) 1-фенилаадамантана (**1a**), 7 мл дымящей азотной кислоты и 1.4 г мочевины. Выход 0.18 г (11%), т.пл. > 250°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.51–1.61 м (2H, CH_{Ad}), 1.81–1.94 м (8H, CH_{Ad}), 2.07 с (2H, CH_{Ad}), 2.22 уш.с (2H, CH_{Ad}), 7.92 д (1H, CH_{Ar} , J 9.2 Гц), 8.38 д.д (1H, CH_{Ar} , J 9.2, 2.4 Гц), 8.38 уш.с (3H, NH_3^+), 8.55 д (1H, CH_{Ar} , J 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 29.0 (CH), 34.2 (CH_2), 39.1 (CH_2), 39.3 (CH_2), 43.4 (CH_2), 52.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 120.3 (CH), 126.3 (CH), 131.2 (CH), 144.8 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 146.6 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 150.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 54.43; H 5.62; N 11.72. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 54.32; H 5.70; N 11.88.

Гидрохлорид 3-(4-метил-3,5-динитрофенил)-1-аминоадамантана (11b) получен из 1 г (0.0044 моль) 1-(*n*-толил)адамантана (**1b**), 6.4 мл дымящей азотной кислоты и 1.32 г мочевины. Выход 0.7 г (44%), т.пл. > 250°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1.48–1.90 м (10H, CH_{Ad}), 2.26 уш.с (2H, CH_{Ad}), 2.35–2.37 (5H, CH_{Ad} , CH_3), 8.12 с (2H, CH_{Ar}), 8.41 уш.с (3H, NH_3^+). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 14.4 (CH_3), 29.1 (CH), 34.2 (CH_2), 39.3 (CH_2), 40.4 (CH_2), 44.8 (CH_2), 52.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 124.1 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 124.8 (CH), 150.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 55.42; H 6.14; N 11.32. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 55.51; H 6.03; N 11.42.

Гидрохлорид 3,5-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)-1-аминоадаманти-лацетамида (10g). Смесь 0.5 г 3,5-бис(4-метил-3,5-динитрофенил)-1-адаманти-лацетамида (**10g**), 20 мл уксусной кислоты, 5 мл 37%-ной HCl и 5 мл воды нагревали в автоклаве в течение 12.5 ч при 180°C. После охлаждения полученный раствор упаривали в вакууме досуха и дважды переупаривали с толуолом. Остаток перекристаллизовывали из метанола. Бесцветные кристаллы. Выход 0.21 г (43%), т.пл. > 260°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 1.81–2.07 м (12H, CH_{Ad}), 2.37 (6H, CH_3), 2.43–2.45 м (1H, CH_{Ad}), 8.22 с (4H, CH_{Ar}), 8.52 уш.с (3H, NH_3^+). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 14.4 (CH_3), 29.4 (CH), 38.2 (CH_2), 39.1 (CH_2), 43.8 (CH_2), 44.9 (CH_2), 53.0 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 124.3 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 125.1 (CH), 143.9 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 151.7 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 52.53; H 4.84; N 12.67. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ClN}_5\text{O}_8$. Вычислено, %: C 52.61; H 4.78; N 12.78.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован ряд замещенных 3-(динитроарил)-1-адамантилнитратов за счет реакций 1-ариладамантанов в дымящей азотной кислоте. В зависимости от условий реакции могут быть получены продукты нитрования ароматического фрагмента молекулы. При наличии OH-группы в *пара*-положении ароматического фрагмента в ходе реакции происходит деструкция исходного 1-ариладамантана с образованием 3-нитрокси-1-адамантинола и тринитрофенола.

За счет реализации реакций нуклеофильного замещения в среде концентрированной серной кислоты из замещенных 3-(динитроарил)-1-адамантилнитратов получены новые карбоновые кислоты, спирты, ацетиламинопроизводные и изотиоцианаты каркасного строения, содержащие ароматический фрагмент. Полученные вещества могут быть использованы для изучения биологической активности и в качестве структурных блоков в синтезе новых материалов с комплексом ценных свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научно-го оборудования центра коллективного пользования СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20103) (спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы с использованием научного оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского). Остальные спектральные данные получены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ивлева Елена Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5778-860X>

Климочкин Юрий Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7335-4040>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schwertfeger H., Fokin A.A., Schreiner R.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1022–1036. doi 10.1002/anie.200701684
- Wanka L., Iqbal K., Schreiner P. R. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3516–3604. doi 10.1021/cr100264t
- Stockdale T. P., Williams C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7737–7763. doi 10.1039/c4cs00477a
- Spilovska K., Zemek F., Korabecny J., Nepovimova E., Soukup O., Windisch M., Kuca K. *Curr. Med. Chem.* **2016**, 23, 3245–3266. doi 10.2174/0929867323666160525114026
- Lamoureux G., Artavia G. *Curr. Med. Chem.* **2010**, 17, 2967–2978. doi 10.2174/092986710792065027
- Dembitsky V.M., Glorizova T.A., Poroikov V.V. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2020**, 529, 1225–1241. doi 10.1016/j.bbrc.2020.06.123
- Ширяев В.А., Климочкин Ю.Н. *ХГС.* **2020**, 56, 626–635. [Shiryaev V.A., Klimochkin Y.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 626–635.] doi 10.1007/s10593-020-02712-6
- Климочкин Ю.Н., Ширяев В.А., Леонова М.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, 64, 1473–1496. [Klimochkin Y.N., Shiryaev V.A., Leonova M.V. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 1473–1496.] doi 10.1007/s11172-015-1035-y

9. Shiryaev V.A., Skomorohov M.Yu., Leonova M.V., Bormotov N.I., Serova O.A., Shishkina L.N., Agafonov A.P., Maksyutov R.A., Klimochkin Y.N. *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, 221, 113485. doi 10.1016/j.ejmech.2021.113485
10. Shiryaev V.A., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Bormotov N.I., Serova O.A., Shishkina L.N., Baimuratov M.R., Bormasheva K.M., Gruzd Y.A., Ivleva E.A., Leonova M.V., Lukashenko A.V., Osipov D.V., Osyanin V.A., Reznikov A.N., Shadriskova V.A., Sibiryakova A.E., Tkachenko I.M., Klimochkin Y.N. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, 158, 214–235. doi 10.1016/j.ejmech.2018.08.009.
11. Шокова Э.А., Ковалев В.В. *Хим.-фарм. ж.* **2016**, 50, 3–15. [Shokova É.A., Kovalev V.V. *Pharm. Chem. J.* **2016**, 50, 63–75.] doi 10.1007/s11094-016-1400-7
12. Štimac A., Šekutor M., Mlinarić-Majerski K., Frkanec L., Frkanec R. *Molecules*. **2017**, 22, 297/1–297/14. doi 10.3390/molecules22020297
13. Klapötke T.M., Krumm B., Widera A. *ChemPlusChem*. **2018**, 83, 61–69. doi 10.1002/cplu.201700542
14. Harrison K.W., Rosenkoetter K.E., Harvey B.G. *Energy Fuels*. **2018**, 32, 7786–7791. doi 10.1021/acs.energyfuels.8b00792
15. Xie J., Zhang X., Xie J., Xu J., Pan L., Zou J.-J. *Fuel*. **2019**, 239, 652–658. doi 10.1016/j.fuel.2018.11.064
16. Agnew-Francis K.A., Williams C.M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 675–700. doi 10.1002/adsc.201500949
17. Parmar B., Patel P., Murali V., Rachuri Y., Kureshy R.I., Khan N.H., Suresh E. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, 5, 2630–2640. doi 10.1039/C8QI00744F
18. Zheng Y.-Z., Zheng Z., Tong M.-L., Chen X.-M. *Polyhedron*. **2013**, 52, 1159–1168. doi 10.1016/j.poly.2012.06.051
19. Nasrallah H., Hierso J.-C. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 619–642. doi 10.1021/acs.chemmater.8b04508
20. Ryan L.S., Nakatsuka A., Lippert A.R. *Results Chem.* **2021**, 3, 100106. doi 10.1016/j.rechem.2021.100106
21. Kagalwala H.N., Reeves R.T., Lippert A.R. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2022**, 68, 102134. doi 10.1016/j.cbpa.2022.102134
22. Vacher M., Galván I.F., Ding B.-W., Schramm S., Berraud-Pache R., Naumov P., Ferré N., Liu Y.-J., Navizet I., Roca-Sanjuán D., Baader W.J., Lindh R. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 6927–6974. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00649
23. Gu Y., Zhou X., Li Y., Wu K., Wang F., Huang, M., Guo, F., Wang Y., Gong, S., Ma D., Yang C. *Org. Electron.* **2015**, 25, 193–199. doi 10.1016/j.orgel.2015.06.036
24. Zhu D.Y., Guo J.W., Xian J.X., Fu S.Q. *RSC Adv.* **2017**, 7, 39270–39278. doi 10.1039/c7ra06504c
25. Wu H., Xu H., Tao F., Su X., Yu W.W., Li T., Cui Y. *New J. Chem.* **2018**, 42, 12802–12810. doi 10.1039/c8nj01881b
26. Guan H.-M., Hu Y.-X., Xiao G.-Y., He W.-Z., Chi H.-J., Lv Y.-L., Li X., Zhang D.-Y., Hu Z.-Z. *Dyes Pigm.* **2020**, 177, 108273. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108273
27. Zulfiqar S., Mantione D., Tall O.E., Sarwar M.I., Ruiperez F., Rothenbergere A., Mecerreyesbf D. *J. Mater. Chem.* **2016**, 4, 8190–8197. doi 10.1039/c6ta01457g
28. Agnew-Francis K.A., Williams C.M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 675–700.
29. Watson B.L., Rolston N., Bush K.A., Taleghani L., Dauskardt R.H. *J. Mater. Chem.* **2017**, 5, 19267–19279. doi 10.1039/c7ta05004f
30. Cincinelli R., Musso L., Guglielmi M.B., La Porta I., Fucci A., D’Andrea E.L., Cardile F., Colelli F., Signorino G., Darwiche N., Gervasoni S., Vistoli G., Pisano C., Dallavalle S. *Bioorg. Chem.* **2020**, 104, 104253. doi 10.1016/j.bioorg.2020.104253
31. Dallavalle S., Musso L., Cincinelli R., Darwiche N., Gervasoni S., Vistoli G., Guglielmi M.B., La Porta I., Pizzulo M., Modica E., Prosperi F., Signorino G., Colelli F., Cardile F., Fucci A., D’Andrea E.L., Riccio A., Pisano C. *Eur. J. Med. Chem.* **2022**, 228, 113971. doi 10.1016/j.ejmech.2021.113971
32. Ao M., Hu X., Qian Y., Li B., Zhang J., Cao Y., Zhang Y., Guo K., Qiu Y., Jiang F., Wu Z., Fang M. *Bioorg. Chem.* **2021**, 113, 104961. doi 10.1016/j.bioorg.2021.104961
33. García-Rodríguez J., Pérez-Rodríguez S., Ortiz M.A., Pereira R., de Lera A.R., Piedrafitra F.J. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 1285–1302. doi 10.1016/j.bmc.2014.01.006
34. Ao M., Zhang J., Qian Y., Li B., Wang X., Chen J., Zhang Y., Cao Y., Qiu Y., Xu Y., Wu Z., Fang M. *Bioorg. Chem.* **2022**, 120, 105645. doi 10.1016/j.bioorg.2022.105645
35. Plewe M.B., Sokolova N.V., Gantla V.R., Brown E.R., Naik S., Fetsko A., Lorimer D.D., Dranow D.M., Smutney H., Bullen J., Sidhu R., Master A., Wang J., Kallel E.A., Zhang L., Kalveram B., Freiberg A.N., Henkel G., McCormack K. *ACS Med. Chem. Lett.* **2020**, 11, 1160–1167. doi 10.1021/acsmedchemlett.0c00025
36. Lee K., Goo J.-I., Jung H.Y., Kim M., Boovanahalli S.K., Park H.R., Kim M.-O., Kim D.-H., Lee H.S., Choi Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, 22, 7456–7460. doi 10.1016/j.bmcl.2012.10.046

37. Bernard B.A. *Skin Pharmacol. Physiol.* **1993**, *6*, 61–69. doi 10.1159/000211165
38. Моисеев И.К., Дорошенко Р.И. *ЖОрХ.* **1982**, *18*, 1233–1236.
39. Zhu M., Feng G., Lv D., Qin N., Li C. *Magn. Reson. Chem.* **2021**, *59*, 804–814. doi 10.1002/mrc.5138
40. Zhang Q., Babu K.R., Huang Z., Song J., Bi X. *Synthesis.* **2018**, *50*, 2891–2896. doi 10.1055/s-0037-1610038
41. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1991**, *27*, 1795–1796. [Klimochkin Yu.N., Moiseev I.K. *J. Org. Chem.* **1991**, *27*, 1577–1578.]
42. Климочкин Ю.Н., Ивлева Е.А., Ширяев В.А. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 373–383. [Klimochkin Yu.N., Ivleva E.A., Shiryayev V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 355–363.] doi 10.1134/S1070428021030052
43. Моисеев И.К., Багрий Е.И., Климочкин Ю.Н., Долгополова Т.Н., Трахтенберг П.Л., Земцова М.Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, *9*, 2141–2143. [Moiseev I.K., Bagrii E.I., Klimochkin Yu.N., Dolgoplova T.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1985**, *9*, 1980–1982.] doi 10.1007/BF00953950
44. Моисеев И.К., Дорошенко Р.И. *ЖОрХ.* **1983**, *19*, 1117–1118.
45. Моисеев И.К., Стулин Н.В., Юдашкин А.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОХ.* **1985**, *55*, 1655–1656. [Moiseev I.K., Stulin N.V., Yudashkin A.V., Klimochkin Yu.N. *J. Gen. Chem. USSR.* **1985**, *55*, 1472–1473.]
46. Моисеев И.К., Багрий Е.И., Климочкин Ю.Н., Долгополова Т.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, *9*, 2144–2146. [Moiseev I.K., Bagrii E.I., Klimochkin Yu.N., Dolgoplova T.N., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1985**, *9*, 1983–1985.]
47. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К., Леонова М.В., Николаева С.Н., Бореко Е.И. *Хим.-фарм. ж.* **2017**, *51*, 15–19. [Klimochkin Yu.N., Moiseev I.K., Leonova M.V., Nikolaeva S.N., Boreko E.I. *Pharm. Chem. J.* **2017**, *51*, 13–17.] doi 10.1007/s11094-017-1548-9
48. Юрченко Р.И., Пересыпкина Л.П., Мирошниченко В.В., Юрченко А.Г. *ЖОХ.* **1993**, *63*, 1534–1539.
49. Но Б.И., Бутов Г.М., Леденев С.М. *ЖОрХ.* **1994**, *30*, 315–316.
50. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. *ЖОрХ.* **1991**, *28*, 207–208.
51. Ивлева Е.А., Погуляйко А.В., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1283–1289. [Ivleva E.A., Pogulyaiko A.V., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1294–1300.] doi 10.1134/S107042801809004X
52. Ивлева Е.А., Хамзина М.Р., Заборская М.С., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2022**, *58*, 735–743. [Ivleva E.A., Khamzina M.R., Zaborskaya M.S., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 982–989.] doi 10.1134/S1070428022070065
53. Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Ивлева Е.А., Казакова А.И., Заборская М.С. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 7–20. [Klimochkin Yu.N., Leonova M.V., Ivleva E.A., Kazakova A.I., Zaborskaya M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1–12.] doi 10.1134/S1070428021010012
54. Леонова М.В., Скоморохов М.Ю., Моисеев И.К., Климочкин Ю.Н. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1737–1743. [Leonova M.V., Skomorokhov M.Yu., Moiseev I.K., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1703–1709.] doi 10.1134/S1070428015120064

Synthesis and Chemical Transformations of 1-Aryladamantanes

E. A. Ivleva*, N. S. Orlinsky, M. S. Zaborskaya, and Yu. N. Klimochkin

Samara State Technical University, ul. Molodogvardeiskaya, 244, Samara, 443100 Russia

**e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru*

Received November 29, 2022; revised December 10, 2022; accepted December 11, 2022

The synthesis was carried out and the transformations of 1-aryladamantanes in fuming nitric acid were studied. The reactions include nitroxylation of saturated cage and nitration of the aromatic moiety and lead to 3-(dinitroaryl)-1-adamantyl nitrates. A number of new polyfunctional compounds have been synthesized based on reactions of substituted 3-(dinitroaryl)-1-adamantyl nitrates with nucleophiles in concentrated sulfuric acid. Due to the multifunctionality, the obtained compounds can be used as starting materials in the synthesis of substances with a wide spectrum of biological activity and materials with a complex of valuable properties.

Keywords: 1-aryladamantanes, nitroxylation, nitration, polyfunctional compounds, carboxylic acids, alcohols, isothiocyanates, acetamides, sulfuric acid