

В спектре ЯМР ^1H региоизомерной смеси соединений **2a**, **3a** наблюдаются дублетные сигналы протонов метиновых групп $3'\text{-CH}$ в соотношении 1:4. Для смеси соединений **2b**, **3b** отмечены дублетные сигналы протонов $3'\text{-CH}$, а также мультиплеты $4'\text{-CH}$ в соотношении 1:2. В спектре ЯМР ^{13}C как смеси соединений **2a**, **3a**, так и смеси соединений **2b**, **3b** присутствуют удвоенные сигналы атомов углерода $\text{C-}3'$, $\text{C-}4'$ и $\text{C-}5'$ пирролидинового кольца. В обоих случаях присутствуют сигналы спироциклического атома углерода 73.2–73.8 м. д. NOE 1D усиление сигнала регистрировалось для протонов при $4'\text{-CH}$ и $5'\text{-CH}_2$. Для протонов $3'\text{-CH}$ и $4'\text{-CH}$ NOE усиление сигнала не наблюдалось, что свидетельствует о *транс*-конфигурации последних.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY и $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HSQC, NOE 1D записывали на спектрометре Varian-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и чистотой выделяемых продуктов проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – хлороформ–метанол, 10:1, проявитель – пары иода.

1'-Метил-3'-[3-R-проп-2-еноил]-4'-R-спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-оны (общая методика). Раствор 5 ммоль арилметилен(бензилиден)-ацетона **1a,b**, 6 ммоль изатина и 5 ммоль саркозина в 20 мл ацетонитрила кипятят в течение 3-5 ч. Избыток растворителя испаряют при пониженном давлении. Выделившийся твердый остаток промывают гексаном.

1'-Метил-4'-фенил-3'-[3-(4-хлорфенил)проп-2-еноил]спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2a) и 1'-метил-3'-(3-фенилпроп-2-еноил)-4'-(4-хлорфенил)-спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (3a). Выход смеси изомеров 78%; т. пл. 148–149 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.19 (3H, с, CH_3); 3.39–3.52 (1H, м) и 3.54–3.68 (1H, м, $5'\text{-CH}_2$); 4.06 (0.2H, д, $J=9.2$) и 4.12 (0.8H, д, $J=9.6$, $3'\text{-CH}$); 4.42 (1H, м, H-4'); 6.13 и 6.17 (1H, два д, $J=16.0$, CH=); 6.74 (1H, д, $J=7.2$, H Ar); 6.99–7.33 (11H, м, H Ar + CH=); 7.46 (0.4H, д, $J=8.0$, Ar); 7.50 (1.6H, д, $J=6.8$, Ar); 8.11 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 35.0 (CH_3); 43.3 и 43.9 ($\text{C-}4'$); 60.5 и 60.7 ($\text{C-}5'$); 65.4 и 65.5 ($\text{C-}3'$); 73.8 ($\text{C-}2'$); 109.5; 109.6; 123.2; 126.0; 126.5; 126.8; 126.9; 127.0; 128.1; 128.6; 128.7; 129.0; 129.2; 129.4; 129.5; 130.4; 136.3; 140.4; 141.2; 141.8; 142.9; 179.9 и 195.6 (C=O). $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HSQC спектр (пирролидиновая часть) δ , м. д./м. д.: 2.19/35.0 (CH_3); 3.44/60.5 (H-5'/ $\text{C-}5'$); 3.62/60.5 (H-5'/ $\text{C-}5'$); 3.44/60.7 (H-5'/ $\text{C-}5'$); 3.62/60.7 (H-5'/ $\text{C-}5'$); 4.42/43.3 (H-4'/ $\text{C-}4'$); 4.42/43.9 (H-4'/ $\text{C-}4'$); 4.09/65.5 (H-3'/ $\text{C-}3'$); 4.12/65.7 (H-3'/ $\text{C-}3'$). Найдено, %: C 72.98; H 5.04; N 6.74. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73.21; H 5.23; N 6.32.

1'-Метил-3'-[3-(3-нитрофенил)проп-2-еноил]-4'-фенилспиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (2b) и 1'-метил-4'-(3-нитрофенил)-3'-(3-фенилпроп-2-еноил)-спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2(1H)-он (3b) Выход 78%, т. пл. 141–143 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.20 (3H, с, CH_3); 3.39–3.58 (1H, м) и 3.62 (1H, т, $J=9.2$, $5'\text{-CH}_2$); 4.05 (0.67H, д, $J=7.6$) и 4.07 (0.33H, д, $J=6.8$, $3'\text{-CH}$); 4.38 (0.33H, м) и 4.55 (0.67H, м, $4'\text{-CH}$); 6.14 (0.67H, д, $J=16.0$) и 6.20 (0.33H, д, $J=16.0$, CH=); 6.72 и 6.74 (1H, два д, $J=7.6$, H Ar); 6.97–7.51 (12 H, м, Ar + CH=); 7.85 (1H, д, Ar, $^3J=7.6$); 8.37 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 34.9 и 35.1 (CH_3); 43.4 и 43.8 ($\text{C-}4'$); 60.2 и 60.6 ($\text{C-}5'$); 65.1 и 65.2 ($\text{C-}3'$); 73.5 ($\text{C-}2'$); 109.5; 109.6; 121.9; 121.9; 122.1; 122.5; 123.1; 123.2; 124.4; 125.7; 126.5; 126.7; 128.0; 128.1; 128.4; 128.6; 128.7; 129.0; 129.5; 129.7; 130.5; 133.6; 134.0; 134.5; 136.1; 139.3; 140.4; 143.1; 144.0; 148.4; 153.4; 179.5 и 195.2 (C=O). Найдено, %: C, 71.45; H, 5.44; N, 9.36. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 71.51; H 5.11; N 9.27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. Coldham, R. Hufton, *Chem. Rev.*, **105**, 2765 (2005).
2. N. Arumugam, G. Periyasami, R. Raghunathan, S. Kamalraj, J. Muthumary, *Eur. J. Med. Chem.*, **46**, 600 (2011).
3. R. Prasanna, S. Purushothaman, R. Raghunathan, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 4538 (2010).
4. A. Amal Raj, R. Raghunathan, *Tetrahedron*, **57**, 10293 (2001).
5. N. Boukamcha, R. Gharbi, M.-T. Martin, A. Chiaroni, Z. Mighri, F. A. Khemiss, *Tetrahedron*, **55**, 449 (1999).

И. Н. Клочкова, А. А. Аниськов*, М. П. Щекина

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, ул. Пушкина, 1,
Саратов, 410012, Россия
e-mail: aniskovaa@mail.ru

Поступило 12.06.2011

ХГС. – 2011. – № 9. – С. 1425

ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-(ПИРРОЛИДИН-1-ИЛ)ПИПЕРИДИНА

Ключевые слова: диамины, пирролидинилпиперидин, пирролилпиперидин, палладий, гидрирование.

3-(Пирролидин-1-ил)пиперидин **1** относится к конформационно-жестким диаминам, имеющим большое значение в медицинской химии [1–4]. Известный в настоящее время метод синтеза этого соединения малопригоден для наработки больших количеств и представляет собой сложную шестистадийную модификацию 3-гидроксипиперидина [3, 4]. Нами предлагается новый подход к синтезу соединения **1**, основанный на исчерпывающем каталитическом гидрировании пирролилпиперидина **2** [5], который, в свою очередь, может быть легко получен конденсацией 3-аминопиридина **3** с 2,5-диметокситетрагидрофураном.

