

References

- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1962). *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Interscience.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- ELCOMBE, M. M., COX, G. W., PRYOR, A. W. & MOORE, F. H. (1971). *Programs for the Management and Processing of Neutron Diffraction Data*. Australian Atomic Energy Commission Report AAEC/TM 578.
- EPSTEIN, J., WELBERRY, T. R. & JONES, R. D. G. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 611–618.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JONES, R. D. G. & WELBERRY, T. R. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 852–857.
- LEHMANN, M. S. & PAWLEY, G. S. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1996–2004.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MASON, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 547–555.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- MOORE, F. H. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S256.
- WELBERRY, T. R. & JONES, R. D. G. (1980). *J. Appl. Cryst.* **13**, 244–251.
- WELBERRY, T. R., JONES, R. D. G. & EPSTEIN, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1518–1525.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1127–1129

Méthyl-4 Oxo-7 Phényl-5 Tétrahydro-2,3,4,7 Oxazépine-1,4 Carbonitrile-6, C₁₃H₁₂N₂O₂ (1), et Méthyl-4 Oxo-7 Phényl-5 Tétrahydro-2,3,4,7 Oxazépine-1,4 Carboxylate-6 d'Éthyle, C₁₅H₁₇NO₄ (2)

PAR MARTINE DRÈME ET PIERRE LE PERCHEC

Laboratoire des Matériaux Organiques, CNRS, BP 24, 69390 Vernaison, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard (Lyon I), 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 16 septembre 1982, accepté le 29 avril 1983)

Abstract. (1) $M_r = 228.25$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.193$ (1), $b = 11.334$ (1), $c = 10.646$ (1) Å, $\beta = 108.19$ (1)°, $Z = 4$, $D_x = 1.30$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.74$ mm⁻¹, $F(000) = 480$, $T = 295$ K. (2) $M_r = 275.31$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.666$ (1), $b = 10.674$ (1), $c = 13.343$ (1) Å, $Z = 4$, $D_x = 1.33$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.81$ mm⁻¹, $F(000) = 584$, $T = 295$ K. The intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation. The structures were determined by means of the tangent-formula procedure and Fourier synthesis. Anisotropic full-matrix least-squares refinements yielded, respectively, final R values of 0.051 for 1433 observed reflections and 0.060 for 1103. This structure determination shows the efficiency of a new process for the synthesis of various 1,4-oxazepines such as (1) and (2) from oxazolinium salts.

Introduction. L'importance de la chimie des oxazépine est liée aux propriétés pharmacologiques de cet hétérocycle et de ses nombreux dérivés, dont les voies de synthèse sont généralement multistades. Dans la série des oxo-7 tétrahydro-2,3,4,7 oxazépine-1,4, seule une réaction de transposition du β -aziridinocrotonate

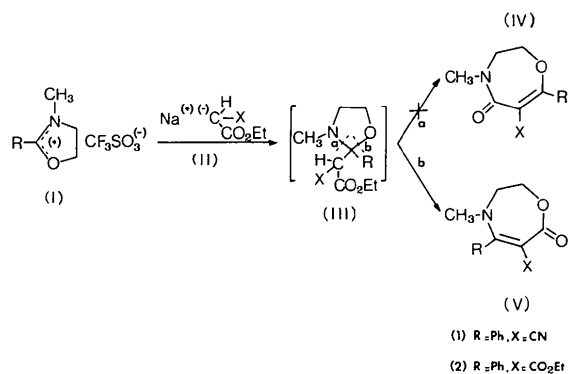


Fig. 1. Schéma réactionnel de l'obtention des composés (1) et (2).

d'éthyle conduit à la formation de l'oxazépine correspondante avec un très faible rendement (Whitlock & Smith, 1967).

L'alkylation des sels d'oxazolinium (I) par des carbanions stabilisés de type (II) (Fig. 1) peut conduire selon la nature de (II) à la formation d'une oxazolidine (III) (Meyers & Collington, 1970; Drème, Le Perche, Garapon & Sillion, 1982). Cet intermédiaire réactionnel

est susceptible, en milieu basique, de subir deux coupures compétitives (Deslongchamps, Dube, Lebeux, Patterson & Taillefer, 1975): rupture de la liaison C—N (voie *a*) et, simultanément ou alternativement, rupture de la liaison C—O (voie *b*) pour conduire respectivement aux hétérocycles (IV) et (V) (Fig. 1). Les méthodes spectrales usuelles ne nous ont pas permis de trancher entre ces deux structures polyfonctionnelles nouvelles et une détermination par radiocristallographie a été entreprise. Dans la suite le composé (V) pour lequel $R = \text{Ph}$ et $X = \text{CN}$ sera noté (1) et le composé (V) pour lequel $R = \text{Ph}$ et $X = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sera noté (2).

Partie expérimentale. Intensités des réflexions d'un quart de sphère-limite pour (1) et d'un octant pour (2); diffractomètre Nonius CAD-4; cristaux taillés en parallélépipèdes de dimensions 0,15 × 0,35 × 0,65 mm pour (1) et 0,25 × 0,25 × 0,40 mm pour (2); paramètres de réseau affinés par moindres carrés utilisant 25 réflexions; 2327 réflexions pour (1) et 1591 pour (2); rayonnement Cu K α ; balayage $\omega - \frac{2}{3}\theta$; $\theta_{\text{max}} = 73^\circ$ [(1) $-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 13$; (2) $0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 16$]. Réflexions standard: 243 [(1) variation maximale de 2,6% autour de la valeur moyenne] et 126 [(2) variation maximale de 3,3%]. Seules 1433 réflexions pour (1) et 1103 pour (2) émergent de plus de 30% du fond continu ($I > 1,3I_j$) ont été réellement mesurées et utilisées. Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption négligée.

Les deux structures ont été traitées de la même manière. La mise à l'échelle absolue des réflexions a été effectuée par une variante de la méthode de Wilson. Les phases de 150 facteurs normalisés E tels que $E \geq 2,00$ pour (1) et 1,63 pour (2) ont été déterminées à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Dans chaque cas, la synthèse Fourier correspondant à la série de phases possédant les meilleures figures de mérite, a donné les positions de tous les atomes de carbone, azote et oxygène.

En affectant aux atomes un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 3 Å², l'indice R est de 0,33 pour (1) et 0,38 pour (2). Après quatre itérations d'affinement sur F des coordonnées et des paramètres B d'agitation thermique isotrope l'indice R vaut 0,14 pour (1) et (2). L'affinement avec coefficients β_{ij} d'agitation thermique anisotrope a été effectué en trois itérations. Les positions des atomes d'hydrogène ont été alors déterminées à l'aide d'une série-différence. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées en six itérations en même temps que tous les paramètres des autres atomes. Pour le composé (1) $R = 0,051$, $R_w = 0,061$, $S = 1,33$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,43$; série-différence finale: $\Delta\rho \leq 0,14$ e Å⁻³. Pour le composé (2) $R = 0,060$, $R_w = 0,049$, $S = 0,75$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,34$; série-différence finale: $\Delta\rho \leq 0,15$ e Å⁻³. $w = (a|F_o| + b)^{-2}$ calculé à partir des courbes de variation de $|AF|_{\text{moyen}}$ en fonction de $|F_o|_{\text{moyen}}$, f pris dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Tableau 1. *Composé (1): coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente, avec écarts-type*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
O(1)	0,1481 (2)	0,4420 (2)	0,3609 (2)	5,7 (1)
O(2)	0,1457 (2)	0,3297 (2)	0,5246 (2)	6,0 (1)
N(1)	-0,1626 (2)	0,5114 (2)	0,2008 (2)	3,8 (1)
N(2)	-0,1500 (3)	0,1980 (2)	0,4971 (3)	6,2 (2)
C(1)	-0,1767 (2)	0,4234 (2)	0,2763 (2)	3,0 (1)
C(2)	-0,0717 (2)	0,3648 (2)	0,3729 (2)	3,3 (1)
C(3)	0,0782 (2)	0,3783 (2)	0,4235 (2)	4,1 (1)
C(4)	0,0821 (3)	0,4736 (3)	0,2256 (3)	6,0 (2)
C(5)	-0,0287 (3)	0,5615 (3)	0,2100 (4)	6,2 (2)
C(6)	-0,2798 (3)	0,5644 (3)	0,0988 (3)	5,5 (2)
C(7)	-0,1175 (2)	0,2740 (2)	0,4422 (2)	4,2 (1)
C(8)	-0,3212 (2)	0,3851 (2)	0,2609 (2)	3,2 (1)
C(9)	-0,3858 (3)	0,2991 (2)	0,1699 (2)	4,3 (1)
C(10)	-0,5186 (3)	0,2653 (3)	0,1583 (3)	5,0 (2)
C(11)	-0,5881 (3)	0,3166 (3)	0,2359 (3)	5,0 (2)
C(12)	-0,5252 (3)	0,4009 (3)	0,3258 (3)	5,3 (2)
C(13)	-0,3911 (2)	0,4355 (3)	0,3399 (3)	4,5 (1)

Tableau 2. *Composé (2): coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente, avec écarts-type*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
O(1)	0,3079 (3)	0,5584 (2)	0,5503 (2)	4,7 (2)
O(2)	0,3174 (3)	0,5264 (2)	0,3898 (2)	5,0 (2)
N	0,3710 (3)	0,2979 (2)	0,6602 (2)	3,5 (2)
O(3)	0,4414 (2)	0,2457 (2)	0,3513 (2)	3,6 (1)
C(1)	0,3440 (3)	0,2643 (2)	0,5660 (2)	2,7 (1)
C(2)	0,3254 (3)	0,3432 (2)	0,4846 (2)	2,9 (2)
C(3)	0,3176 (3)	0,4782 (3)	0,4726 (2)	3,5 (2)
C(4)	0,2858 (5)	0,5133 (3)	0,6506 (3)	5,1 (2)
C(5)	0,3985 (5)	0,4284 (3)	0,6841 (2)	4,5 (2)
C(6)	0,3718 (5)	0,2121 (4)	0,7459 (2)	4,5 (2)
C(7)	0,3171 (3)	0,2826 (2)	0,3832 (2)	3,0 (1)
C(8)	0,3355 (3)	0,1260 (2)	0,5461 (2)	2,9 (1)
C(9)	0,2100 (4)	0,0718 (3)	0,5208 (2)	3,5 (2)
C(10)	0,2034 (5)	-0,0563 (3)	0,5025 (3)	4,5 (2)
C(11)	0,3217 (4)	-0,1289 (3)	0,5084 (3)	4,6 (2)
C(12)	0,4454 (4)	-0,0739 (3)	0,5330 (3)	4,6 (2)
C(13)	0,4528 (4)	0,0528 (3)	0,5527 (2)	3,7 (2)
O(4)	0,2123 (3)	0,2695 (2)	0,3355 (2)	4,2 (1)
C(14)	0,4459 (5)	0,1794 (3)	0,2554 (2)	4,6 (2)
C(15)	0,4011 (5)	0,0485 (4)	0,2666 (3)	5,3 (3)

Discussion. Les paramètres atomiques affinés sont présentés dans les Tableaux 1 et 2.*

Les molécules de (1) et (2) dessinées (Figs. 2 et 3) correspondent bien aux oxo-7 oxazépines-1,4 correspondant à la forme (V) de la Fig. 1. Les longueurs et angles principaux de liaison intramoléculaires sont dans les Tableaux 3 et 4. Pour chaque molécule le plan moyen calculé pour les sept atomes de l'hétérocycle montre que ce sont les atomes de carbone des groupes CH₂ qui s'en écartent le plus, et de part et d'autre du plan. L'angle dièdre entre le plan moyen et celui du phényle est 96° dans (1) et 70° dans (2).

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38552: 28 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

La comparaison des hétérocycles montre que les longueurs de liaison sont peu affectées par la nature du substituant X (CN ou $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$): le plus grand écart observé est de 0,018 Å pour la liaison C(3)—O(1). La plus grande différence angulaire est de 2,3° pour l'angle C(1)—N(1)—C(5).

Les structures observées pour les composés (1) et (2) montrent que le processus réactionnel de la Fig. 1 s'effectue suivant la voie b uniquement. Ainsi cette réaction d'agrandissement du cycle de cinq à sept chaînons est réalisée de manière spécifique; comme, de plus, elle est simple et de rendement suffisamment élevé nous avons ainsi mis en évidence un moyen de synthétiser de manière quasi-directe cette nouvelle famille d'oxo-7 oxazépines-1,4.

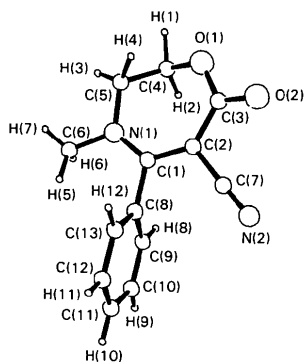


Fig. 2. Composé (1) (ORTEP; Johnson, 1965).

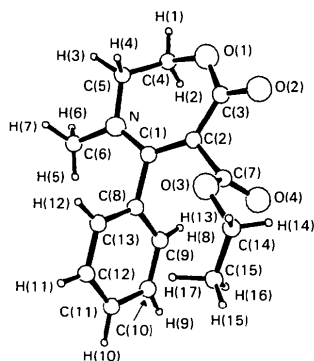


Fig. 3. Composé (2) (ORTEP; Johnson, 1965).

Tableau 3. Composé (1): principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires

C(1)—N(1)	1,316 (3)	C(7)—N(2)	1,147 (3)
C(2)—C(1)	1,399 (3)	C(7)—C(2)	1,427 (3)
C(3)—O(1)	1,330 (3)	C(8)—C(1)	1,495 (3)
C(3)—O(2)	1,213 (3)	C(9)—C(8)	1,387 (3)
C(3)—C(2)	1,461 (3)	C(10)—C(9)	1,375 (4)
C(4)—O(1)	1,433 (4)	C(11)—C(10)	1,375 (4)
C(5)—N(1)	1,453 (3)	C(12)—C(11)	1,363 (4)
C(5)—C(4)	1,476 (5)	C(13)—C(8)	1,384 (3)
C(6)—N(1)	1,468 (3)	C(13)—C(12)	1,384 (4)
C(3)—O(1)—C(4)	118,9 (2)	O(2)—C(3)—C(2)	121,2 (2)
C(1)—N(1)—C(5)	122,3 (2)	O(1)—C(4)—C(5)	112,7 (3)
C(1)—N(1)—C(6)	122,9 (2)	N(1)—C(5)—C(4)	114,4 (3)
C(5)—N(1)—C(6)	114,8 (2)	N(2)—C(7)—C(2)	177,1 (2)
N(1)—C(1)—C(2)	127,2 (2)	C(1)—C(8)—C(9)	121,2 (2)
N(1)—C(1)—C(8)	116,4 (2)	C(1)—C(8)—C(13)	119,3 (2)
C(5)—C(1)—C(8)	116,4 (2)	C(9)—C(8)—C(13)	119,5 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	133,9 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,9 (2)
C(1)—C(2)—C(7)	115,1 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	120,4 (3)
C(3)—C(2)—C(7)	111,0 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	120,1 (3)
O(1)—C(3)—O(2)	116,5 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	120,5 (3)
O(1)—C(3)—C(2)	122,3 (2)	C(12)—C(13)—C(8)	119,7 (2)

Tableau 4. Composé (2): principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires

C(1)—N	1,333 (3)	C(8)—C(1)	1,502 (3)
C(2)—C(1)	1,386 (4)	C(9)—C(8)	1,386 (4)
C(3)—O(1)	1,348 (4)	C(10)—C(9)	1,391 (4)
C(3)—O(2)	1,218 (4)	C(11)—C(10)	1,384 (6)
C(3)—C(2)	1,452 (4)	C(12)—C(11)	1,372 (6)
C(4)—O(1)	1,438 (5)	C(13)—C(8)	1,380 (4)
C(5)—N	1,454 (4)	C(13)—C(12)	1,380 (4)
C(5)—C(4)	1,486 (6)	O(4)—C(7)	1,203 (4)
C(6)—N	1,465 (4)	C(14)—O(3)	1,463 (4)
C(7)—O(3)	1,334 (4)	C(15)—C(14)	1,470 (6)
C(7)—C(2)	1,502 (3)		
C(3)—O(1)—C(4)	120,9 (2)	O(1)—C(4)—C(5)	112,0 (3)
C(1)—N—C(5)	120,0 (2)	N—C(5)—C(4)	112,6 (3)
C(1)—N—C(6)	124,6 (3)	O(3)—C(7)—C(2)	111,5 (2)
C(5)—N—C(6)	115,3 (3)	O(3)—C(7)—O(4)	123,7 (2)
C(7)—O(3)—C(14)	116,6 (3)	C(2)—C(7)—O(4)	124,8 (3)
N—C(1)—C(2)	126,9 (2)	C(1)—C(8)—C(9)	120,1 (2)
N—C(1)—C(8)	116,2 (2)	C(1)—C(8)—C(13)	120,0 (3)
C(2)—C(1)—C(8)	116,8 (2)	C(9)—C(8)—C(13)	119,9 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	134,1 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119,6 (3)
C(1)—C(2)—C(7)	116,9 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	120,2 (4)
C(3)—C(2)—C(7)	109,0 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	119,6 (3)
O(1)—C(3)—O(2)	115,4 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	120,7 (3)
O(1)—C(3)—C(2)	123,3 (2)	C(12)—C(13)—C(8)	120,0 (3)
O(2)—C(3)—C(2)	121,3 (3)	O(3)—C(14)—C(15)	111,2 (3)

Références

- DESLONGCHAMPS, P., DUBE, S., LEBEUX, C., PATTERSON, D. R. & TAILLEFER, R. J. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 2791–2807.
- DRÈME, M., LE PERCHEC, P., GARAPON, J. & SILLION, B. (1982). *Tetrahedron Lett.* **23**, 73–74.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MEYERS, A. I. & COLLINGTON, E. W. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6676–6678.
- WHITLOCK, H. W. JR & SMITH, G. L. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3600–3606.