

CYCLISATION D'OXIMES  $\beta$ -ALLENIQUES. SYNTHÈSE DE DIHYDRO-4,7  
 OXAZEPINES-1,2.

Jacques GRIMALDI\* et Antoine CORMONS

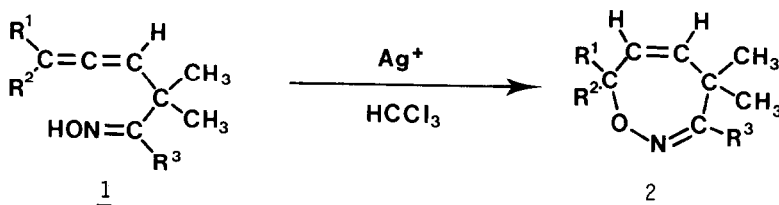
Laboratoire associé au CNRS n°109, Centre de St-Jérôme,  
 Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13, France.

Summary: Cyclisation of  $\beta$ -allenic oximes, in the presence of a catalytic amount of silver tetrafluoroborate, leads to 4,7-dihydro-1,2-oxazepines.

De nombreux exemples de cyclisation par addition nucléophile intramoléculaire sur des enchainements alléniques sont signalés dans la littérature (1), notamment dans le cas d'alcools (2), d'acides (3) et d'amines (4) alléniques.

La cyclisation de dérivés alléniques s'est révélée être une méthode efficace d'accès à des hétérocycles à 5 ou 6 chaînons (5), nous présentons ici un résultat qui montre que des cycles à 7 chaînons peuvent être également obtenus.

En effet, en traitant par le tétrafluoroborate d'argent (6) les oximes  $\beta$ -alléniques 1, nous avons obtenu avec un rendement moyen de 70% les dihydro-4,7 oxazépines-1,2 2 suivantes:



2a:  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ; 2b:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; 2c:  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ;  
2d:  $\text{R}^1 - \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; 2e:  $\text{R}^1 - \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ .

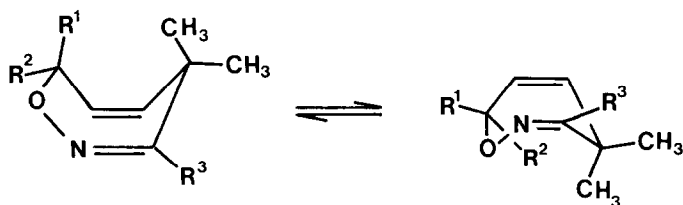
Les dihydro-4,7 oxazépines-1,2 2 sont des composés hygroscopiques, qui se présentent sous la forme de cristaux blancs (pour 2b, 2c et 2d) (7) ou de liquide visqueux (pour 2a et 2e) et dont la littérature ne semble pas faire mention. D'une façon générale, les oxazépines-1,2 ne sont que fort peu décrites et ne font pas l'objet d'une méthode de préparation systématique. On note surtout l'obtention d'hexahydro oxazépines-1,2 N-substituées (8), obtenues principalement par réarrangement thermique d'oxyde de N-méthyl pipéridines (9).

On remarquera que dans notre cas, quatre modes de cyclisation également autorisés par les règles de Baldwin (10), peuvent être envisagés :

cyclisation 5-exo-trig (obtention d'un hétérocycle à 5 chaînons), 6-endo-dig et 6-exo-dig (hétérocycles à 6 chaînons) et 7-endo-trig (hétérocycle à 7 chaînons), et que seule la cyclisation 7-endo-trig est observée.

Cette cyclisation est provoquée par l'hétéroatome capable de libérer un proton, nous avons retrouvé ce résultat dans le cas des amides  $\beta$ -alléniques (11). L'action de  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que nous avons utilisé comme acide de Lewis lors de la cyclisation d'acides et d'alcools  $\beta$ -alléniques (3c, 2e), s'est révélée inefficace dans le cas présent.

Bien que le cycle des dihydro-4,7 oxazépines-1,2  $\underline{2}$  possède deux doubles liaisons, on note en RMN (voir tableau I) une équivalence totale des groupements méthyle, ce qui est conforme à une rapide inversion des conformations du cycle:



Les aldoximes  $\beta$ -alléniques 1, déjà décrites par nos soins (12), ainsi que la cétoxime 1e, ont été obtenues de manière classique à partir d'aldéhydes  $\beta$ -alléniques dont la synthèse est aisée (13).

Les données spectroscopiques de RMN  $^1\text{H}$  (voir tableau I) et  $^{13}\text{C}$  (pour les composés 2c et 2d, voir tableau II), IR (14) et de spectrométrie de masse sont en accord avec la structure des dihydro-4,7 oxazépines-1,2  $\underline{2}$ .

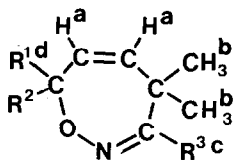
Nous remercions M. le Professeur M. Santelli pour les discussions utiles que nous avons eues avec lui.

Tableau II

RMN du  $^{13}\text{C}$  (les attributions ont été confirmées par modulation de J)

	$\underline{2c}$ : C <sup>1</sup> : 142,76 (d)	C <sup>5</sup> et C <sup>6</sup> : 129,87 (d)	C <sup>8</sup> : 31,30 (t)
	C <sup>2</sup> : 37,17 (s)	et 127,17 (d)	C <sup>9</sup> : 8,47 (q)
	C <sup>3</sup> et C <sup>4</sup> : 28,50 (q) et 28,63 (q)	C <sup>7</sup> : 69,52 (s)	C <sup>10</sup> : 27,48 (q)
	$\underline{2d}$ : C <sup>1</sup> : 141,95 (d)	C <sup>5</sup> et C <sup>6</sup> : 128,89 (d)	C <sup>8</sup> : 22,15 (t)
	C <sup>2</sup> : 36,55 (s)	et 124,93 (d)	C <sup>9</sup> : 35,21 (t)
	C <sup>3</sup> et C <sup>4</sup> : 28,51 (q)	C <sup>7</sup> : 69,13 (s)	C <sup>10</sup> : 24,82 (t)

Tableau I



RMN du Proton :  $\delta$  en ppm, J en Hz, solvant:  $\text{CCl}_4$ .

( s=singulet, d=doublet, t=triplet, q=quadruplet, m=multiplet et M=massif )

<u>2</u>	H(a)	H(b)	H(c)	H(d)
$R^1 = \text{H}_{(d)}, R^2 = \text{CH}_3_{(d')}$ $R^3 = \text{H}_{(c)}$ <u>2a</u>	s élargi à 5,52	s à 1,22	s à 6,76	q à 4,10 J=4,5
(H <sub>(d')</sub> : d à 1,48 , J=4,5)				
$R^1 = R^2 = \text{CH}_3_{(d)}$ $R^3 = \text{H}_{(c)}$ <u>2b</u>	s à 5,47	s à 1,21	s à 6,95	s à 1,56
$R^1 = \text{CH}_3_{(d)}, R^3 = \text{H}_{(c)}$ $R^2 = \text{CH}_2_{(d')} - \text{CH}_3_{(d'')}$ <u>2c</u>	système AB entre 5,15 et 5,58 J=10	s à 1,21	s à 6,63	s à 1,43
(H <sub>(d')</sub> : m à 2,21 , H <sub>(d'')</sub> : t à 0,71 , J=7)				
$R^1 - R^2 = -(\text{CH}_2)_5^-(d)$ $R^3 = \text{H}_{(c)}$ <u>2d</u>	système AB entre 5,50 et 6,20 J=11	s à 1,23	s à 6,84	M entre 1,47 et 2,80
$R^1 - R^2 = -(\text{CH}_2)_5^-(d)$ $R^3 = -\text{CH}_2_{(c)} - \text{CH}_3_{(c')}$ <u>2e</u>	système AB entre 5,30 et 6,10 J=11	s à 1,23	q à 2,50 J=7	M entre 1,40 et 2,90
(H <sub>(c')</sub> : t à 1,12 , J=7)				

Références :

- 1- S.R.LANDOR, *The chemistry of allenes*, Academic Press, 1982, 361 et 412.
- 2-a) S.HOFF et L.BRANDSMA, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas*, 1969, 88, 845.  
 b) R.MANTIONE, Y.LEROUX et H.NORMANT, *Comptes rendus*, 1970, 270, C, 1808.  
 c) R.GELIN, S.GELIN et M.ALBRAND, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1972, 720 et 1946.  
 d) G.LEANDRI, H.MONTI et M.BERTRAND, *Tetrahedron*, 1974, 30, 289.  
 e) J.GRIMALDI et A.CORMONS, *Comptes Rendus*, 1979, 289, C, 373.  
 f) L.I.OLSSON et A.CLAESSON, *Synthesis*, 1979, 743.  
 g) P.AUDIN, A.DOUTHEAU et J.GORE, *Tetrahedron Letters*, 1982, 4337.
- 3-a) E.P.KOLHER et W.J.WHITCHER, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1940, 62, 1489.  
 b) G.KRESZE, L.KLOIMSTEIN et W.RUNGE, *Liebigs Ann.Chem.*, 1976, 64.  
 c) J.GRIMALDI, *Comptes Rendus*, 1978, 286, C, 593.
- 4-a) A.CLAESSON, C.SAHLBERG et K.LUTHMAN, *Acta Chem.Scand.*, 1979, 309.  
 b) S.ARSENYADIS et J.GORE, *Tetrahedron Letters*, 1983, 3997.
- 5- Voir références précédentes.
- 6- Nous nous sommes inspirés de la méthode de cyclisation des amines  $\alpha$ -alléniques décrites par Claesson (4a). A noter qu'un chauffage à reflux de quelques heures est nécessaire dans le cas des oxazépines 2d et 2e.
- 7- les oxazépines 2 peuvent être recristallisées dans l'hexane. Leur point de fusion est le suivant;  $^{\circ}\text{C} = 59(2b)$ ,  $56(2c)$  et  $116(2d)$ . Leur caractère hygroscopique rend peu fiables les résultats de la micro-analyse.
- 8-a) G.PIFFERI et P.CONSONNI, *J.Heterocycl.Chem.*, 1969, 6, 111.  
 b) J.H.WAGENKNECHT, *J.Org.Chem.*, 1977, 42, 1836.  
 c) SAIKI HIROSHI et MUKAI TOSHIO, *Chem.Letters*, 1981, 1561.  
 d) N.AMLAIKY, G.LECLERC et A.CARPY, *J.Org.Chem.*, 1982, 47, 517.  
 e) N.AMLAIKY et G.LECLERC, *Synthesis*, 1982, 5, 426.  
 f) KURIHARA TAKUSHI, NASU KEIKO, MISUHARA YOMIKO et HAYASHI KAZUE, *Chem. Pharm.Bull.*, 1982, 30, 2742.
- 9-a) L.D.QUIN et F.A.SHELBURNE, *J.Org.Chem.*, 1965, 30, 3125.  
 b) W.CARRUTHERS et R.A.W.JOHNSTONE, *J.Chem.Soc.*, 1965, 1653.  
 c) TSUCHIYA TAKASHI et SASHIDA HARUKI, *Heterocycles*, 1980, 14, 1925.
- 10- J.E.BALDWIN, *J.C.S.Chem.Comm.*, 1976, 734.
- 11- J.GRIMALDI et A.CORMONS, *Travaux personnels*.
- 12- J.GRIMALDI et A.CORMONS, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, II, 1983, 49.
- 13- R.S.BLY et S.U.KOOCK, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1969, 91, 3392.
- 14- En IR on note surtout la présence d'une absorption moyenne vers  $1590\text{ cm}^{-1}$  ( $1660$  pour les oximes 1), caractéristiques de la vibration de valence  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

(Received in France 26 March 1984)