

deviation of the ten atoms from the mean plane is 0.05 Å, with extremes of -0.12 for O(1) and 0.13 Å for O(2).

Further work is being carried out in order to obtain data at low temperature.

The authors thank Professor D. Hadži for providing the crystalline sample and Mr F. Purkeljč for technical assistance. The financial support of the Research Community of Slovenia is also acknowledged.

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 260-268.
- FILIPPINI, G. & GRAMACCIOLI, C. M. (1969). *Ric. Sci.* **39**, 156-162.
- GOLIČ, L., DETONI, S., HADŽI, D. & OREL, B. (1976). *Adv. Mol. Relaxation Processes*, **8**, 67-77.
- GOLIČ, L. & PURKELJČ, F. (1976). *Proc. Jugosl. Cent. Crystallogr.* **11**, 99.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgium.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 948-949.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system - version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1669-1672

Structure d'un Nouvel Alcaloïde Bisindolinique: Complexe Moléculaire 1:1 Sungucine-Acétone

PAR L. DUPONT, O. DIDEBERG ET J. LAMOTTE

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET K. KAMBU* ET L. ANGENOT

Laboratoire de Pharmacognosie, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 18 octobre 1979, accepté 11 février 1980)

Abstract. $C_{42}H_{42}N_4O_2 \cdot C_3H_6O$, $M_r = 634.8 (+58.1)$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 13.779 (5)$, $b = 24.516 (6)$, $c = 10.640 (4)$ Å, $V = 3594.3$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.28$ Mg m⁻³, $\mu = 0.643$ mm⁻¹, Cu $K\alpha$ radiation, final $R = 0.05$ (3394 reflexions). Sungucine represents a new type of bisindolinic alkaloid with an unusual C(23)-C(5') bond between the two parts of the molecule, which have the same stereochemistry. Ring D (and D') is almost in a boat conformation and C(2)-C(16) is *cis*. There are only van der Waals interactions in the crystals.

Introduction. La sungucine (Fig. 1) est un nouvel alcaloïde extrait des racines de *Strychnos icaja* Baill.;

* Adresse actuelle: Faculté de Pharmacie, Université Nationale du Zaïre, BP 212, Kinshasa XI, Zaïre.

0567-7408/80/071669-04\$01.00

ces dernières sont utilisées en Afrique centrale pour la préparation des poisons de flèche et d'épreuve. La nouvelle substance a été étudiée par UV, IR, spectrométrie de masse et RMN, mais une analyse radio-cristallographique a été nécessaire pour établir sa structure moléculaire originale (Lamotte, Dupont, Dideberg, Kambu & Angenot, 1979). C'est l'objet du présent article.

Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution d'acétone.

Les données ont été collectées au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles Hilger & Watts. Sur 3607 réflexions mesurées, 3439 ont été considérées comme observées [$I > 2\sigma(I)$].

La structure a été déterminée par méthodes directes avec le programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). L'affinement a

© 1980 International Union of Crystallography

été réalisé avec l'approximation des blocs diagonaux jusqu'à une valeur finale du facteur R^* égale à 0,051 pour 3394 réflexions uniques. Les atomes d'hydrogène ont été placés à des distances et des angles standard et gardés fixes durant l'affinement.

Les coordonnées finales sont données dans le Tableau 1. Les atomes y ont été numérotés de 1 à 23 dans la partie (I) de la molécule; les numéros des atomes correspondants dans la partie (II) de la molécule ont été incrémentés de 50 (numérotation de 51 à 73); enfin les numéros 90 à 92 concernent la molécule ont été incrémentés de 50 (numérotation de liaisons covalentes sont repris dans les Tableaux 2 et 3 respectivement. La Fig. 2 montre une vue stéréoscopique du complexe moléculaire sungucine-acétone, réalisée avec le programme *PLUTO* (Cambridge Crystallographic Data Centre, 1979).

Discussion. La sungucine apparaît comme un alcaloïde bisindolinique asymétrique d'un type nouveau: il possède une liaison originale C(23)-C(55). Si on admet, en accord avec les hypothèses biosynthétiques,

* Les listes des facteurs de structure, des positions atomiques des atomes hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35114: 31 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.

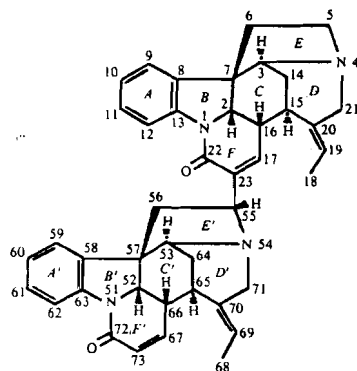


Fig. 1. La molécule de sungucine.

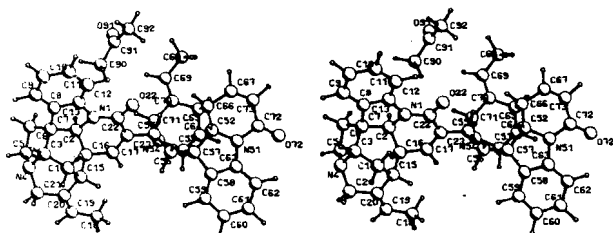


Fig. 2. Vue stéréoscopique du complexe moléculaire sungucine-acétone, mettant en évidence la conformation.

Tableau 1. Coordonnées des atomes non-hydrogène ($\times 10^4$)

	x	y	z	B_{eq} (Å^2)
N(1)	4695 (2)	2675 (1)	6696 (2)	3,47
C(2)	4146 (2)	2964 (1)	7698 (3)	3,40
C(3)	2771 (2)	2316 (1)	8317 (3)	4,25
N(4)	2156 (3)	2612 (2)	9238 (3)	6,47
C(5)	2770 (5)	2965 (2)	10035 (4)	7,54
C(6)	3760 (4)	2697 (2)	9967 (3)	6,03
C(7)	3824 (2)	2501 (1)	8595 (3)	3,85
C(8)	4529 (2)	2052 (1)	8278 (3)	3,78
C(9)	4686 (3)	1564 (1)	8895 (4)	4,91
C(10)	5311 (3)	1182 (2)	8353 (4)	5,66
C(11)	5751 (3)	1289 (2)	7210 (4)	5,84
C(12)	5596 (3)	1779 (1)	6582 (4)	4,88
C(13)	4985 (2)	2158 (1)	7135 (3)	3,82
C(14)	2479 (2)	2426 (1)	6962 (4)	4,17
C(15)	2397 (2)	3045 (1)	6773 (3)	3,88
C(16)	3371 (2)	3338 (1)	7149 (3)	3,47
C(17)	3796 (2)	3650 (1)	6072 (3)	3,76
C(18)	1229 (3)	4092 (2)	6274 (5)	6,07
C(19)	1082 (3)	3713 (2)	7351 (5)	5,72
C(20)	1566 (3)	3256 (2)	7575 (4)	5,01
C(21)	1306 (4)	2880 (2)	8654 (6)	7,90
C(22)	4966 (2)	2919 (1)	5607 (3)	3,62
O(22)	5508 (2)	2697 (1)	4841 (2)	5,06
C(23)	4533 (2)	3464 (1)	5376 (3)	3,41
N(51)	5546 (2)	4296 (1)	275 (2)	4,15
C(52)	5650 (2)	4016 (1)	1511 (3)	3,54
C(53)	4801 (2)	4630 (1)	3155 (3)	3,47
N(54)	4897 (2)	4365 (1)	4410 (2)	3,61
C(55)	4926 (2)	3769 (1)	4238 (3)	3,52
C(56)	4344 (2)	3685 (1)	3039 (3)	3,97
C(57)	4682 (2)	4152 (1)	2201 (3)	3,44
C(58)	4029 (2)	4311 (1)	1123 (3)	4,04
C(59)	3032 (3)	4401 (2)	1124 (4)	5,08
C(60)	2583 (3)	4590 (2)	42 (5)	6,58
C(61)	3129 (4)	4686 (2)	-1026 (4)	6,47
C(62)	4139 (3)	4597 (2)	-1066 (4)	5,29
C(63)	4562 (3)	4406 (1)	30 (3)	4,11
C(64)	5673 (2)	4990 (1)	2824 (3)	3,50
C(65)	6607 (2)	4665 (1)	3040 (3)	3,51
C(66)	6611 (2)	4143 (1)	2167 (3)	3,58
C(67)	7411 (3)	4178 (1)	1209 (3)	4,30
C(68)	8444 (3)	4232 (2)	4372 (5)	6,57
C(69)	7468 (3)	4316 (2)	4987 (4)	5,00
C(70)	6673 (2)	4506 (1)	4427 (3)	3,71
C(71)	5734 (3)	4568 (1)	5140 (3)	4,04
C(72)	6312 (3)	4338 (2)	-551 (3)	4,85
O(72)	6188 (3)	4479 (1)	-1648 (2)	6,69
C(73)	7272 (3)	4239 (2)	-3 (4)	4,98
C(90)	7019 (4)	3152 (2)	7648 (8)	9,81
C(91)	8082 (4)	3231 (2)	7348 (4)	6,52
O(91)	8539 (3)	3565 (2)	7904 (4)	9,04
C(92)	8558 (8)	2882 (3)	6445 (7)	13,45

une configuration 15α pour C(15)H, on observe dans les deux parties de la molécule une même configuration $16\beta, 2\beta, 3\alpha$ pour les liaisons CH correspondantes, la liaison C(7)-C(6) étant du type 7α ; le doublet libre de N(4) est en position β . Les jonctions de cycles BC, CE, CF et DE sont toutes *cis* (Fig. 3); la jonction BF est *trans*. Les configurations des cycles C (et C') et D (et D') sont intermédiaires entre les formes croisée et

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å)

Sungucine			Sungucine			Sungucine		
	Partie (I)	Partie (II)	Partie (I)	Partie (II)		Partie (I)	Partie (II)	
N(1)-C(2)	1,486 (4)	1,491 (4)	C(7)-C(8)	1,509 (4)	1,510 (4)	C(18)-C(19)	1,490 (7)	1,509 (6)
N(1)-C(13)	1,408 (4)	1,407 (5)	C(8)-C(9)	1,380 (5)	1,391 (5)	C(19)-C(20)	1,325 (5)	1,330 (5)
N(1)-C(22)	1,356 (4)	1,377 (5)	C(8)-C(13)	1,394 (4)	1,394 (5)	C(20)-C(21)	1,514 (7)	1,508 (5)
C(2)-C(7)	1,548 (4)	1,558 (4)	C(9)-C(10)	1,398 (5)	1,388 (6)	C(22)-O(22)	1,233 (4)	1,229 (4)
C(2)-C(16)	1,523 (4)	1,528 (4)	C(10)-C(11)	1,384 (6)	1,384 (7)	C(22)-C(23)	1,485 (4)	1,466 (6)
C(3)-N(4)	1,485 (5)	1,492 (4)	C(11)-C(12)	1,393 (6)	1,409 (7)	C(23)-C(55)	1,523 (4)	
C(3)-C(7)	1,549 (5)	1,559 (4)	C(12)-C(13)	1,385 (5)	1,385 (5)			
C(3)-C(14)	1,521 (5)	1,532 (4)	C(14)-(15)	1,534 (4)	1,532 (4)			
N(4)-C(5)	1,478 (6)	1,471 (4)	C(15)-C(16)	1,574 (4)	1,582 (4)	Acétone		
N(4)-C(21)	1,480 (6)	1,477 (4)	C(15)-C(20)	1,519 (5)	1,530 (4)	C(90)-C(91)	1,511 (8)	
C(5)-C(6)	1,516 (8)	1,521 (4)	C(16)-C(17)	1,498 (4)	1,504 (5)	C(91)-O(91)	1,189 (6)	
C(6)-C(7)	1,539 (5)	1,524 (4)	C(17)-C(23)	1,337 (4)	1,312 (5)	C(91)-C(92)	1,445 (10)	

Tableau 3. Angles des liaisons (°)

Sungucine			Sungucine			Sungucine		
	Partie (I)	Partie (II)	Partie (I)	Partie (II)		Partie (I)	Partie (II)	
C(2)-N(1)-C(13)	109,6 (2)	110,1 (2)	C(6)-C(7)-C(8)	118,4 (3)	117,2 (3)	C(16)-C(17)-C(23)	123,2 (3)	124,5 (3)
C(2)-N(1)-C(22)	122,8 (2)	121,6 (3)	C(7)-C(8)-C(9)	128,8 (3)	128,9 (3)	C(18)-C(19)-C(20)	126,8 (4)	126,0 (4)
C(13)-N(1)-C(22)	127,0 (2)	127,3 (3)	C(7)-C(8)-C(13)	110,4 (3)	111,3 (3)	C(15)-C(20)-C(19)	124,4 (3)	124,8 (3)
N(1)-C(2)-C(7)	103,8 (2)	103,6 (2)	C(9)-C(8)-C(13)	120,5 (3)	119,7 (3)	C(15)-C(20)-C(21)	113,5 (3)	114,1 (3)
N(1)-C(2)-C(16)	111,6 (2)	113,1 (2)	C(8)-C(9)-C(10)	118,7 (3)	119,5 (4)	C(19)-C(20)-C(21)	122,1 (4)	121,1 (3)
C(7)-C(2)-C(16)	118,4 (2)	118,9 (2)	C(9)-C(10)-C(11)	120,4 (4)	119,7 (4)	N(4)-C(21)-C(20)	113,6 (4)	111,8 (3)
N(4)-C(3)-C(14)	112,8 (3)	112,8 (2)	C(10)-C(11)-C(12)	121,2 (4)	122,3 (4)	N(1)-C(22)-O(22)	122,5 (3)	121,4 (3)
N(4)-C(3)-C(7)	105,4 (3)	105,4 (2)	C(11)-C(12)-C(13)	118,0 (3)	116,3 (4)	N(1)-C(22)-C(23)	115,4 (3)	115,2 (3)
C(7)-C(3)-C(14)	112,1 (3)	111,5 (2)	N(1)-C(13)-C(8)	109,3 (3)	108,7 (3)	O(22)-C(22)-C(23)	122,1 (3)	123,3 (3)
C(3)-N(4)-C(5)	109,7 (3)	108,8 (2)	N(1)-C(13)-C(12)	129,4 (3)	128,8 (3)	C(17)-C(23)-C(22)	121,3 (3)	122,8 (3)
C(3)-N(4)-C(21)	113,1 (3)	113,2 (2)	C(8)-C(13)-C(12)	121,3 (3)	122,4 (3)	C(17)-C(23)-C(22)	121,3 (3)	122,8 (3)
C(5)-N(4)-C(21)	115,7 (4)	112,3 (2)	C(3)-C(14)-C(15)	108,7 (3)	109,0 (2)	C(22)-C(23)-C(55)	115,6 (2)	-
N(4)-C(5)-C(6)	103,6 (4)	103,0 (2)	C(14)-C(15)-C(16)	110,7 (2)	109,6 (2)	C(17)-C(23)-C(55)	122,9 (3)	-
C(5)-C(6)-C(7)	103,4 (3)	103,1 (2)	C(14)-C(15)-C(20)	108,6 (3)	109,1 (2)	Acétone		
C(2)-C(7)-C(3)	111,5 (3)	112,2 (2)	C(16)-C(15)-C(20)	110,2 (3)	111,1 (2)	C(90)-C(91)-O(91)	119,7 (5)	
C(2)-C(7)-C(16)	111,9 (3)	112,2 (2)	C(2)-C(16)-C(15)	114,9 (2)	115,5 (2)	C(90)-C(91)-C(92)	120,3 (5)	
C(2)-C(7)-C(8)	102,3 (2)	102,0 (2)	C(2)-C(16)-C(17)	109,0 (2)	109,7 (2)	O(91)-C(91)-C(92)	119,9 (6)	
C(3)-C(7)-C(16)	102,7 (3)	102,4 (2)	C(15)-C(16)-C(17)	111,9 (2)	110,7 (2)			
C(3)-C(7)-C(8)	110,2 (3)	111,2 (2)						

Tableau 4. Distances intermoléculaires (Å) (<3,5 Å)

Code de symétrie: (I) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (II) $1\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$;
 (III) $x, y, 1 + z$; (IV) $x, y, -1 + z$.

C(14)-O(22 ^I)	3,339 (4)	C(70)-C(73 ^{II})	3,457 (5)
O(22)-C(92 ^I)	3,332 (11)	C(71)-O(72 ^{III})	3,481 (4)
C(68)-O(72 ^{IV})	3,380 (6)	C(73)-O(91 ^{IV})	3,277 (6)

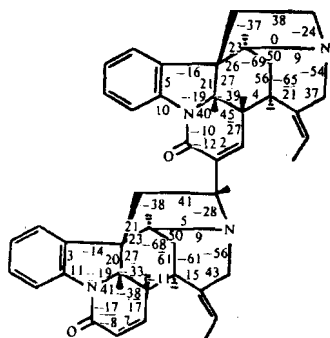


Fig. 3. Angles de torsion (°). L'écart-type moyen estimé est de 1°.

bateau, avec une prédominance pour cette dernière, surtout dans *D* (et *D'*). Dans la rétuline, Tavernier, Anteunis, Tits & Angenot (1978), sur la base d'une étude RMN, proposent également pour *D* une forme bateau associée, comme dans la sungucine, à une liaison C(2)-C(16) *cis*, tandis que dans l'isorétuline où cette liaison est *trans*, *D* aurait une forme chaise. Dans la geissospermine (Chiaroni & Riche, 1979), on observe par contre une configuration chaise pour *D* et une liaison C(2)-C(16) *cis*, et dans la strychnine (Sake Gowda, Cartz & Natarajan, 1973), un cycle *D* bateau avec C(2)-C(16) *trans*. Rappelons que ces deux derniers composés n'ont pas en 20 une chaîne éthylidène, mais, respectivement une chaîne éthyle et un cycle supplémentaire. Les cycles *B* et *B'* adoptent des formes intermédiaires entre demi-chaise et enveloppe, avec des angles de pseudo-rotation Δ valant respectivement 15 et 25°, les valeurs des angles de déformation maximale φ_m correspondants, étant de 21 et 20°. La conclusion est la même pour *E'* ($\Delta = 22^\circ$, $\varphi_m = 42^\circ$) tandis que *E* ($\Delta = 34^\circ$, $\varphi_m = 39^\circ$) se rapproche

nettement plus de l'enveloppe pure ($\Delta = 36^\circ$; Altona, Geise & Romers, 1968).

Le Tableau 4 montre les distances intermoléculaires les plus courtes. L'édifice cristallin est uniquement assuré par des liaisons de van der Waals dont les deux plus fortes font intervenir la molécule d'acétone.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur J. Toussaint pour l'intérêt porté à ce travail, ainsi que Monsieur M. Vermeire pour l'assistance technique.

Références

ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.

Cambridge Crystallographic Data Centre (1979). Cambridge Crystallographic Files. Univ. Chemical Laboratory, Cambridge, Angleterre.

CHIARONI, A. & RICHE, C. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1820–1825.

LAMOTTE, J., DUPONT, L., DIDEBERG, O., KAMBU, K. & ANGENOT, L. (1979). *Tetrahedron Lett.* **43**, 4227–4228.

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et de Louvain-la-Neuve, Belgique.

SAKE GOWDA, D. S., CARTZ, L. & NATARAJAN, S. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2760–2769.

TAVERNIER, D., ANTEUNIS, M. J. O., TITS, M. J. G. & ANGENOT, L. J. G. (1978). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87**, 595–607.

Acta Cryst. (1980). B36, 1672–1675

Structure of 5,5-Diallyl-1-(*p*-bromophenyl)barbituric Acid

BY DANUTA PYŻALSKA, ROBERT PYŻALSKI AND TERESA BOROWIAK

Institute of Chemistry, A. Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

(Received 23 October 1979; accepted 14 February 1980)

Abstract. $C_{16}H_{15}BrN_2O_3$, $M_r = 363.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.338$ (2), $b = 17.688$ (3), $c = 7.899$ (1) Å, $\beta = 92.78$ (1)°, $Z = 4$, $D_m = 1.52$, $D_c = 1.52$ Mg m⁻³, $V = 1582.3$ Å³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 4.0$ mm⁻¹. The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined to $R = 0.050$. The pyrimidine ring is not planar. The dihedral angle between the pyrimidine and phenyl rings is 107.3°. The molecules are centrosymmetrically linked together by N—H...O [2.877 (5) Å] hydrogen bonds to form dimers.

Introduction. We present the structure of the title compound as part of the studies on the factors responsible for the easy isomerization of 5-allyl-*N*-aryl-5-(β -hydroxypropyl)barbituric acids.

The easy isomerization of 5-(β -hydroxypropyl)barbituric acid substituted with a phenyl group at N(1) might be explained by the electron-acceptor character of this group. However, it was further found that *para* substitution of an electron-donor group into the aromatic ring has practically no influence on the isomerization rate, which consequently indicated that there is little or no conjugation between the aromatic ring and the lone electron pair at the N atom. These results led to the hypothesis that the easy isomerization is a consequence of the steric inhibition of the resonance within the barbituric ring.

It was thus expected that the barbituric ring in 5,5-diallyl-1-(*p*-bromophenyl)barbituric acid should be non-planar and that the plane of the phenyl group should be nearly perpendicular to it (Bobrański, Michniak, Przytocka & Wagner, 1971).

An X-ray analysis of the title compound has been undertaken to prove this hypothesis and to compare the results with some already solved derivatives of 5,5-diallylbarbituric acid.

Single crystals were grown by cooling a hot methanol solution of the compound. Precession photographs showed the space group to be $P2_1/c$. Cell parameters for use in the intensity-data collection were calculated by a least-squares analysis of the angular settings of 15 counter reflexions. 2356 unique intensity data with $2\theta \leq 114^\circ$ were collected for a crystal with dimensions 0.3 × 0.35 × 0.4 mm on a Syntex $P2_1$ diffractometer by the use of graphite-monochromated Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54178$ Å), the θ - 2θ scan technique and a variable scan rate. 2150 reflexions with $I \geq 1.96\sigma(I)$ were included in the calculations. The data were corrected for Lorentz and polarization effects, but not for absorption. Extinction corrections were also neglected; instead, the two most intense reflexions (130 and 141) judged to suffer seriously from this effect were excluded from the final stages of refinement.

0567-7408/80/071672-04\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography