

References

- ASHWELL, G. J., ELEY, D. D., DREW, N. J., WALLWORK, S. C. & WILLIS, M. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3608–3612.
- ASHWELL, G. J., WALLWORK, S. C., BAKER, S. R. & BERTHIER, P. I. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1174–1178.
- BENI, G. & PINCUS, P. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3531–3534.
- BERNASCONI, J., RICE, M. J., SCHNEIDER, W. R. & STRÄSSLER, S. (1975). *Phys. Rev. B*, **12**, 1090–1092.
- BOSCH, A. & VAN BODEGOM, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3013–3021.
- BURAVOV, L. I., FEDUTIN, D. N. & SHCHEGOLEV, I. F. (1971). *Sov. Phys. JETP*, **32**, 612–616.
- BURAVOV, L. I., FREMENKO, O. N., LYUBOVSKII, R. B., ROZENBERG, L. P., KHIDEKEL, M. L., SHIBAEVA, R. P., SHCHEGOLEV, I. F. & YAGUBSKII, E. B. (1974). *JETP Lett.* **20**, 208–209.
- COLL, C. F. (1974). *Phys. Rev. B*, **9**, 2150–2158.
- EMERY, V. J. (1976). *Phys. Rev. Lett.* **37**, 107–110.
- FLETCHER, J. R. & TOOMBS, G. A. (1977). *Solid State Commun.* **22**, 555–556.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
- HANSON, A. W. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 768–778.
- HOEKSTRA, A., SPOELDER, T. & VOS, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14–25.
- HUIZINGA, S., KOMMANDEUR, J., SAWATZKY, G. A., THOLE, B. T., KOPINGA, K., DE JONGE, W. J. M. & ROOS, J. (1979). *Phys. Rev. B*, **19**, 4723–4732.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JACOBS, I. S., BRAY, J. W., HART, H. R. JR, INTERRANTE, L. V., KASPER, J. S., WATKINS, G. D., PROBER, D. E. & BONNER, J. C. (1976). *Phys. Rev. B*, **14**, 3036–3051.
- KEPLER, R. G. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 3528–3532.
- KOBAYASHI, H. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **47**, 1346–1352.
- KOBAYASHI, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 373–378.
- KOMMANDEUR, J. (1975). *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*, edited by H. J. KELLER. New York: Plenum.
- KONNO, M., ISHII, T. & SAITO, Y. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 763–770.
- KONNO, M. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2815–2824.
- KONNO, M. & SAITO, Y. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2007–2012.
- LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932–939.
- MURAKAMI, M. & YOSHIMURA, S. (1980). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **53**, 3504–3509.
- PYTTE, E. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 4637–4642.
- SHCHEGOLEV, I. F. (1972). *Phys. Status Solidi A*, **12**, 9–45.
- SHIBAEVA, R. P. & ROZENBERG, L. P. (1976). *Sov. Phys. Crystallogr.* **20**, 581–584.
- SOMOANO, R., HADEK, V., YEN, S. P. S. & REMBAUM, A. (1975). *J. Chem. Phys.* **62**, 1061–1067.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUMI, H. (1977). *Solid State Commun.* **21**, 17–20.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3065–3074.
- TORRANCE, J. B. (1977). *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, edited by H. J. KELLER. New York: Plenum.
- TORRANCE, J. B. (1978). *Ann. NY Acad. Sci.* **313**, 210–233.
- VEGTER, J. G., HIMBA, T. & KOMMANDEUR, J. (1969). *Chem. Phys. Lett.* **3**, 427–429.
- WILSON, S. R., CORVAN, P. J., SEIDERS, R. P., HODGSON, D. J., BROOKHART, M., HATFIELD, W. E., MILLER, J. S., REIS, A. H. JR, ROGAN, P. K., GEBERT, E. & EPSTEIN, A. J. (1979). *Molecular Metals*, edited by W. E. HATFIELD. New York: Plenum.
- YOSHIMURA, S. & MURAKAMI, M. (1978). *Ann. NY Acad. Sci.* **313**, 269–292.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 2043–2048

Über die Kristallstruktur und die Absolute Konfiguration des (+)-Chelidonin-*p*-brombenzoats

VON NARAO TAKAO,* NORIKO MORITA, MIYOKO KAMIGAUCHI UND KINUKO IWASA

Pharmazeutische Hochschule für Frauen zu Kobe, Motoyamakitamachi, Higashinada-ku, Kobe 658, Japan

UND KEN-ICHI TOMITA, TAKAJI FUJIWARA UND SATOSHI FUJII

Pharmazeutische Fakultät der Universität Osaka, Yamada-kami, Suita, Osaka 565, Japan

(Eingegangen am 12. Mai 1980; angenommen am 6. April 1981)

Abstract

The crystal structure and absolute configuration of (+)-chelidonine *p*-bromobenzoate ($C_{27}H_{22}BrNO_6$, M_r

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

= 536.36) has been determined. The compound crystallizes in the triclinic space group *P1* with $a = 14.257$ (5), $b = 9.656$ (4), $c = 10.218$ (5) Å, $\alpha = 116.90$ (3), $\beta = 111.27$ (3), $\gamma = 88.27$ (2)°, $V = 1153.8$ Å³, $F(000) = 548$, $D_m = 1.537$, $D_x = 1.544$

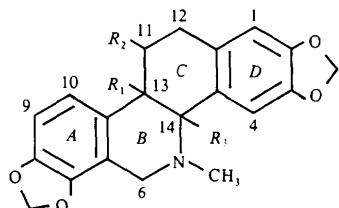
0567-7408/81/112043-06\$01.00

© 1981 International Union of Crystallography

Mg m⁻³. The structure was refined to $R = 0.055$ for 3557 observed reflections. By the use of the anomalous-dispersion effect of the Br atom, the absolute configuration was found to be 11*S*, 13*R*, 14*S*. The crystal structure confirms the relative configuration assigned earlier by chemical studies. The two independent molecules in the asymmetric unit have only minor differences in their conformations.

Einleitung

(+)-Chelidonin (1) (Manske, 1954), das Hauptalkaloid von *Chelidonium majus* (Papaveraceen), das auch aus einigen anderen Pflanzen (Selle, 1890; Manske, 1942; Slavík, 1967) isoliert wurde, gehört zu den Hydrobenzo[*c*]phenanthridintyp-alkaloiden (Bruchhausen & Bersch, 1930; Bersch, 1950, 1958; Oppolzer & Keller, 1971). Diese Base zog von alters her viele Forscher an, da die Pflanze in Europa sowie in Asien als Volksmedizin benutzt worden ist. Snatzke, Hrbek, Hruban, Horeau & Šantavý (1970) haben auf Grund der CD-Spektren und der kinetischen Methode mit (±)- α -Phenylbutyranhydrid die (11*R*,13*S*,14*R*)-Konfiguration aufgestellt. Jedoch haben wir andererseits die absolute Konfiguration des (+)-14-Epicorynolins (5, $R_2 = \text{—OH}$), das eine bemerkenswerte *trans*-*B/C*-Ring-Verknüpfung besitzt, mittels Röntgenstrukturanalyse als 11*S*,13*R*,14*S* bestimmt (Takao, Kamigauchi, Iwasa, Tomita, Fujiwara & Wakahara, 1974, 1979). Weiter haben wir die absolute Konfiguration des (+)-Corynolins (2), das am C(13), anstelle eines Wasserstoffatoms beim (+)-Chelidonin (1), eine Methylgruppe besitzt, mittels Vergleich des optisch aktiven Des-*N*-Produktes mit dem des (+)-14-Epicorynolins (5, $R_2 = \text{—OH}$) als 11*S*, 13*R* und 14*R* festgestellt (Takao, Kamigauchi & Iwasa, 1979). Die CD-Spektren des (+)-Corynolins (2) sowie seine Derivate weisen ähnliche Verläufe wie die des (+)-Chelidonins und seiner entsprechenden Derivate auf. Diese Tatsache liess uns vermuten, dass (+)-Chelidonin (1) die (11*S*,13*R*,14*S*)-Konfiguration besitzen müsse.*



- (1) $R_1 = \text{—H}$, $R_2 = \text{—OH}$, $R_3 = \text{—H}$
 (2) $R_1 = \text{—CH}_3$, $R_2 = \text{—OH}$, $R_3 = \text{—H}$
 (3) $R_1 = \text{—H}$, $R_2 = \text{—OCOC}_6\text{H}_4\text{Br}$, $R_3 = \text{—H}$
 (4) $R_1 = \text{—CH}_3$, $R_2 = \text{—OCOC}_6\text{H}_4\text{Br}$, $R_3 = \text{—H}$
 (5) $R_1 = \text{—CH}_3$, $R_2 = \text{—OCOC}_6\text{H}_4\text{Br}$, $R_3 = \text{—H}$

* Über die Daten der CD-Spektren wird in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Daher haben wir eine Röntgenstrukturanalyse des (+)-Chelidonin-*p*-brombenzoats (3) durchgeführt. Über das vorläufige Resultat wurde schon berichtet (Takao, Bessho, Kamigauchi, Iwasa, Tomita, Fujiwara & Fujii, 1979).

Experimentelles

Kristalldaten

(+)-Chelidonin-*p*-brombenzoat (3) wurde aus (+)-Chelidonin und *p*-Brombenzoylchlorid dargestellt und kristallisiert aus Methanol/Chloroform als farblose, trikline Prismen mit einem Schmelzpunkt von 481–482 K. Aus Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen wurden die Raumgruppe (*P*1) und näherungsweise die Zellkonstanten entnommen. Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch ein Ausgleichsverfahren mit den auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer gemessenen 2θ -Werten von neun Reflexen. Die Dichte (1,537 Mg m⁻³) wurde nach der Flotationsmethode in einer wässrigen Kaliumjodidlösung bestimmt. Daraus folgte, dass sich zwei unabhängige Moleküle, die wir Molekül 1 (*M*1) und Molekül 2 (*M*2) genannt haben, in der asymmetrischen Einheit befinden müssen. Die so erhaltenen Kristalldaten sind in das *Abstract* zusammengestellt.

Intensitätsmessung

Mit einem prismatischen Kristall ($ca\ 0,2 \times 0,2 \times 0,2$ mm) wurde die Intensitätsmessung unter Verwendung von Zr-gefilterter Mo- $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Es wurde insgesamt 3557 unabhängige Reflexintensitäten nach dem ω - 2θ -Scan-Verfahren erhalten und für die Strukturbestimmung und die Verfeinerung verwendet (Scan-Breite: 1,3°, -Bereich: $\sin \theta/\lambda\ 0,60\ \text{\AA}^{-1}$, Raumtemperatur). Die Lorentz- und Polarisations-Korrekturen wurden auf die übliche Weise durchgeführt. Die Messdaten wurden mittels einer Wilson-Statistik auf die absolute Skala bezogen. Es fand keinerlei Absorptionskorrektur statt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur des (+)-Chelidonin-*p*-brombenzoats (3) konnte nach der Schweratommethode mit Hilfe von dreidimensionalen Patterson-Synthesen bestimmt werden. Die Lageparameter aller Atome ergaben sich mit Ausnahme der Wasserstoffatome aus mehreren dreidimensionalen Fourier-Synthesen. Der *R*-Wert betrug auf dieser Stufe auf 0,24. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate in der Blockdiagonalnäherung verfeinert, wobei der *R*-Wert auf 0,15 erniedrigt wurde. Eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren verminderte den *R*-Wert auf 0,078. Die

Tabelle 1. *Positionsparameter mit Standardabweichungen und die isotropen Temperaturfaktoren*

$$B_{\text{aq}} = \frac{4}{3}(B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + 2B_{12}ab \cos \gamma + 2B_{13}ac \cos \beta + 2B_{23}bc \cos \alpha).$$
 Atom (*ijkl*) entspricht Atom (*jk*) in Molekül *i*.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{aq}} (\text{\AA}^2)$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{aq}} (\text{\AA}^2)$
Br(1)	0,2489 (1)	0,0560 (2)	−0,1060 (1)	4,60 (3)	Br(2)	0,9867 (1)	0,9339 (2)	2,0124 (1)	4,73 (3)
O(11)	0,5540 (6)	0,1768 (8)	1,1152 (8)	4,5 (2)	O(21)	0,6784 (8)	−0,090 (1)	0,864 (1)	6,3 (3)
O(12)	0,6141 (6)	0,4334 (8)	1,3164 (8)	4,6 (2)	O(22)	0,6386 (7)	−0,0403 (9)	0,6525 (9)	5,7 (2)
O(13)	0,1698 (6)	0,8597 (9)	1,3302 (8)	3,5 (2)	O(23)	1,1160 (6)	0,2589 (9)	0,5853 (8)	4,3 (2)
O(14)	0,3269 (6)	1,0094 (8)	1,5115 (8)	4,1 (2)	O(24)	0,9679 (6)	0,2932 (9)	0,4190 (8)	3,7 (2)
O(15)	0,3466 (5)	0,5351 (7)	0,6742 (7)	3,0 (1)	O(25)	0,9577 (5)	0,6272 (7)	1,2558 (7)	3,3 (2)
O(16)	0,3896 (8)	0,7168 (9)	0,6182 (9)	5,3 (3)	O(26)	0,9215 (6)	0,8654 (8)	1,2887 (8)	3,2 (2)
C(11)	0,2203 (7)	0,735 (1)	1,100 (1)	2,9 (2)	C(21)	1,0679 (7)	0,352 (1)	0,816 (1)	3,1 (2)
C(12)	0,2387 (7)	0,830 (1)	1,257 (1)	2,5 (3)	C(22)	1,0518 (7)	0,315 (1)	0,662 (1)	3,3 (3)
C(13)	0,3328 (8)	0,921 (1)	1,366 (1)	3,1 (2)	C(23)	0,9616 (8)	0,334 (1)	0,565 (1)	3,4 (3)
C(14)	0,4115 (7)	0,917 (1)	1,322 (1)	2,9 (2)	C(24)	0,8849 (7)	0,390 (1)	0,609 (1)	2,5 (3)
N(15)	0,5831 (6)	0,8469 (9)	1,2403 (9)	2,4 (2)	N(25)	0,7142 (6)	0,4125 (9)	0,6902 (9)	2,0 (2)
C(16)	0,5892 (8)	0,725 (1)	1,284 (1)	3,9 (3)	C(26)	0,7026 (7)	0,248 (1)	0,655 (1)	2,7 (3)
C(17)	0,5630 (8)	0,432 (1)	1,169 (1)	2,8 (3)	C(27)	0,6979 (7)	0,090 (1)	0,791 (1)	2,9 (2)
C(18)	0,5287 (7)	0,280 (1)	1,052 (1)	2,5 (3)	C(28)	0,7215 (9)	0,061 (1)	0,916 (1)	3,5 (4)
C(19)	0,4739 (8)	0,243 (1)	0,896 (1)	3,0 (3)	C(29)	0,7796 (9)	0,172 (1)	1,066 (1)	3,6 (4)
C(110)	0,4565 (7)	0,372 (1)	0,867 (1)	2,5 (2)	C(210)	0,8114 (8)	0,317 (1)	1,084 (1)	3,4 (3)
C(111)	0,3665 (8)	0,658 (1)	0,838 (1)	2,8 (3)	C(211)	0,9372 (7)	0,577 (1)	1,0885 (9)	2,7 (2)
C(112)	0,2803 (7)	0,618 (1)	0,878 (1)	2,9 (2)	C(212)	1,0084 (7)	0,462 (1)	1,041 (1)	2,7 (2)
C(113)	0,4704 (7)	0,666 (1)	0,955 (1)	2,5 (3)	C(213)	0,8261 (7)	0,506 (1)	0,980 (1)	2,0 (2)
C(114)	0,4839 (7)	0,816 (1)	1,109 (1)	2,4 (2)	C(214)	0,8126 (7)	0,498 (1)	0,820 (1)	2,2 (2)
C(115)	0,3027 (6)	0,7295 (9)	1,0541 (9)	2,2 (2)	C(215)	0,9890 (7)	0,414 (1)	0,870 (1)	2,8 (2)
C(116)	0,3969 (7)	0,820 (1)	1,162 (1)	3,0 (2)	C(216)	0,9002 (7)	0,430 (1)	0,769 (1)	2,4 (2)
C(117)	0,4917 (6)	0,529 (1)	0,990 (1)	2,1 (2)	C(217)	0,7893 (7)	0,347 (1)	0,957 (1)	2,1 (2)
C(118)	0,5482 (7)	0,558 (1)	1,147 (1)	2,9 (1)	C(218)	0,7290 (7)	0,227 (1)	0,803 (1)	2,3 (2)
C(119)	0,597 (1)	0,275 (1)	1,284 (1)	4,7 (4)	C(219)	0,630 (1)	−0,157 (2)	0,694 (2)	8,6 (5)
C(120)	0,2329 (9)	0,943 (1)	1,496 (1)	3,4 (4)	C(220)	1,059 (1)	0,229 (2)	0,424 (1)	4,6 (4)
C(121)	0,6679 (8)	0,874 (1)	1,206 (2)	4,0 (4)	C(221)	0,6299 (8)	0,485 (1)	0,728 (2)	3,0 (5)
C(122)	0,3593 (8)	0,584 (1)	0,578 (1)	2,5 (3)	C(222)	0,9420 (7)	0,775 (1)	1,336 (1)	2,3 (2)
C(123)	0,3335 (7)	0,452 (1)	0,4141 (9)	2,0 (2)	C(223)	0,9578 (7)	0,811 (1)	1,504 (1)	2,8 (2)
C(124)	0,3453 (7)	0,488 (1)	0,302 (1)	2,5 (3)	C(224)	0,9321 (8)	0,952 (1)	1,597 (1)	3,3 (3)
C(125)	0,3200 (8)	0,371 (1)	0,145 (1)	2,7 (4)	C(225)	0,9403 (8)	0,989 (1)	1,749 (1)	3,4 (3)
C(126)	0,2858 (7)	0,220 (1)	0,107 (1)	2,5 (3)	C(226)	0,9763 (8)	0,885 (1)	1,805 (1)	3,7 (3)
C(127)	0,2742 (9)	0,183 (1)	0,214 (1)	3,1 (4)	C(227)	1,0050 (8)	0,747 (1)	1,719 (1)	3,0 (4)
C(128)	0,3012 (8)	0,300 (1)	0,373 (1)	2,9 (3)	C(228)	0,9927 (8)	0,710 (1)	1,566 (1)	3,4 (3)
H(11)	0,151 (8)	0,68 (1)	1,02 (1)	3,0	H(21)	1,132 (8)	0,33 (1)	0,89 (1)	3,0
H(14)	0,481 (8)	0,97 (1)	1,40 (1)	3,0	H(24)	0,822 (8)	0,41 (1)	0,54 (1)	3,0
H(19)	0,452 (8)	0,13 (1)	0,81 (1)	3,0	H(29)	0,806 (8)	0,16 (1)	1,17 (1)	3,0
H(110)	0,417 (8)	0,36 (1)	0,75 (1)	3,0	H(210)	0,852 (8)	0,40 (1)	1,19 (1)	3,0
H(111)	0,357 (8)	0,77 (1)	0,84 (1)	3,0	H(211)	0,952 (8)	0,68 (1)	1,09 (1)	3,0
H(113)	0,519 (8)	0,68 (1)	0,91 (1)	3,0	H(213)	0,779 (8)	0,57 (1)	1,02 (1)	3,0
H(114)	0,480 (8)	0,91 (1)	1,08 (1)	3,0	H(214)	0,821 (8)	0,62 (1)	0,84 (1)	3,0
H(124)	0,370 (8)	0,61 (1)	0,33 (1)	3,0	H(224)	0,908 (8)	1,03 (1)	1,55 (1)	3,0
H(125)	0,332 (8)	0,40 (1)	0,06 (1)	3,0	H(225)	0,913 (8)	1,08 (1)	1,81 (1)	3,0
H(127)	0,253 (8)	0,06 (1)	0,18 (1)	3,0	H(227)	1,036 (8)	0,67 (1)	1,77 (1)	3,0
H(128)	0,298 (8)	0,27 (1)	0,46 (1)	3,0	H(228)	1,019 (8)	0,60 (1)	1,50 (1)	3,0
H(161)	0,664 (8)	0,73 (1)	1,35 (1)	3,0	H(261)	0,631 (8)	0,19 (1)	0,58 (1)	3,0
H(162)	0,547 (8)	0,75 (1)	1,35 (1)	3,0	H(262)	0,748 (7)	0,18 (1)	0,59 (1)	3,0
H(1121)	0,272 (8)	0,50 (1)	0,85 (1)	3,0	H(2121)	0,995 (8)	0,37 (1)	1,06 (1)	3,0
H(1122)	0,208 (8)	0,62 (1)	0,80 (1)	3,0	H(2122)	1,083 (8)	0,51 (1)	1,12 (1)	3,0
H(1191)	0,660 (8)	0,25 (1)	1,34 (1)	3,0	H(2191)	0,548 (8)	−0,20 (1)	0,65 (1)	3,0
H(1192)	0,533 (8)	0,27 (1)	1,33 (1)	3,0	H(2192)	0,673 (8)	−0,26 (1)	0,64 (1)	3,0
H(1201)	0,258 (8)	0,86 (1)	1,55 (1)	3,0	H(2201)	1,048 (8)	0,10 (1)	0,35 (1)	3,0
H(1202)	0,190 (8)	1,03 (1)	1,55 (1)	3,0	H(2202)	1,097 (8)	0,28 (1)	0,39 (1)	3,0
H(1211)	0,663 (8)	0,96 (1)	1,18 (1)	3,0	H(2211)	0,633 (8)	0,60 (1)	0,75 (1)	3,0
H(1212)	0,739 (8)	0,90 (1)	1,31 (1)	3,0	H(2212)	0,565 (8)	0,43 (1)	0,64 (1)	3,0
H(1213)	0,667 (8)	0,77 (1)	1,10 (1)	3,0	H(2213)	0,627 (8)	0,47 (1)	0,83 (1)	3,0

Verfeinerung der Atomparameter einschliesslich der der Wasserstoffatome erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (Vollmatrix-Verfahren), wobei der *R*-Wert auf 0,055 sank. In Tabelle 1 sind die Atomparameter zusammengestellt.*

* Die Liste der Strukturfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36062: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Absolute Konfiguration

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des (+)-Chelidonin-*p*-brombenzoats (3) konnte unter Berücksichtigung des anomalen Dispersionseffekts des Bromatoms ermittelt werden. Die Strukturfaktoren der Bijvoet-Paare $F_c(hkl)$ und $F_c(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, wurden mit Hilfe der Dispersionskorrekturen f' und f'' des Bromatoms berechnet. Aus diesen wurden 30 Bijvoet-Paare, die zwischen $F_c(hkl)$ und $F_c(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ einen verhältnismässig grossen Unterschied haben, ausgewählt. Deren Intensitäten wurden mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer sorgfältig gemessen.

Alle Berechnungen wurden unter Verwendung eines NEAC-2200-700 Computers des Rechenzentrums der Universität Osaka mit dem Programm UNICS (1979) durchgeführt.

Beschreibung und Diskussion

Molekül

Fig. 1 zeigt die beiden unabhängigen Moleküle (*M*1 und *M*2) des (+)-Chelidonin-*p*-brombenzoats (3). Die Bindungslängen und Bindungswinkel von (3) sind mit der Numerierung der Atome in Fig. 2(a,b) angegeben. Die Standardabweichungen der Bindungsabstände betragen 0,02 Å, die der Bindungswinkel 2°. Die Bindungsabstände und Winkel der beiden Moleküle sind sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich durch

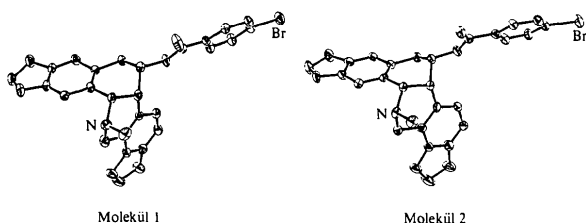


Fig. 1. Molekül-Struktur von (3).

einen diedralen Winkel zwischen dem *A*-Ring und dem *D*-Ring (bei *M*1 84°; bei *M*2 90°).

Die meisten interatomaren Abstände und Winkel in der Skelettstruktur stimmen gut mit den für (±)-Corynolin-*p*-brombenzoat (4) (Kametani, Honda, Ihara, Shimanouchi & Sasada, 1973) und (+)-14-Epicorynolinbromacetat (5) (Takao, Kamigauchi, Iwasa, Tomita, Fujiwara & Wakahara, 1974, 1979) gefundenen Werten überein. Aber wenn man die Werte von (3) mit denen der beiden oben beschriebenen Verbindungen vergleicht, so sieht man, dass kleine Abweichungen aufgrund der unterschiedlichen Konformationen dieser Verbindungen zu erkennen sind. Die Winkel C(17)–C(13)–C(11), 119° (*M*1) und 117° (*M*2), sind grösser als die im (5) bzw. im (4) gefundenen Werte (115° und 109°). Diese Unterschiede könnten auf eine 'eclipsed'-Wechselwirkung zwischen C(10)–C(17) und C(11)–O(5) zurückzuführen sein. Die Abweichung am Winkel O(5)–C(11)–C(13), 112° (*M*1 und *M*2) im (3) [vgl. im (5) 105° und im (4) 107°], sollte auch durch den gleichen Effekt erklärt werden. Der Mittelwert der drei C–N(5)–C Bindungswinkel (112°) weist auf einen *sp*³-hybridisierten Stickstoff hin.

Die Gleichungen der besten Ebenen sind für den *A*-Ring: $0,9876x + 0,0522y - 0,1484z = 2,2599$ (*M*1); $0,9430x - 0,3094y - 0,1223z = 6,6737$ (*M*2); und für den *D*-Ring: $0,1814x - 0,9619y + 0,2048z = -0,2817$ (*M*1); $0,3368x + 0,8899y + 0,3076z = 6,0030$ (*M*2). Die Ebene des *A*-Rings bildet mit der Ebene des *D*-Rings einen Diederwinkel von 84° (*M*1) und 90° (*M*2). Die Werte sollten auf den Unterschied in der *B/C*-Ringverknüpfung zurückzuführen sein, denn man sieht im (5), das eine *trans-B/C*-Ringverknüpfung besitzt, den Wert 11° und im (4), das eine *cis-B/C*-Ringverknüpfung besitzt, den Wert 73°.

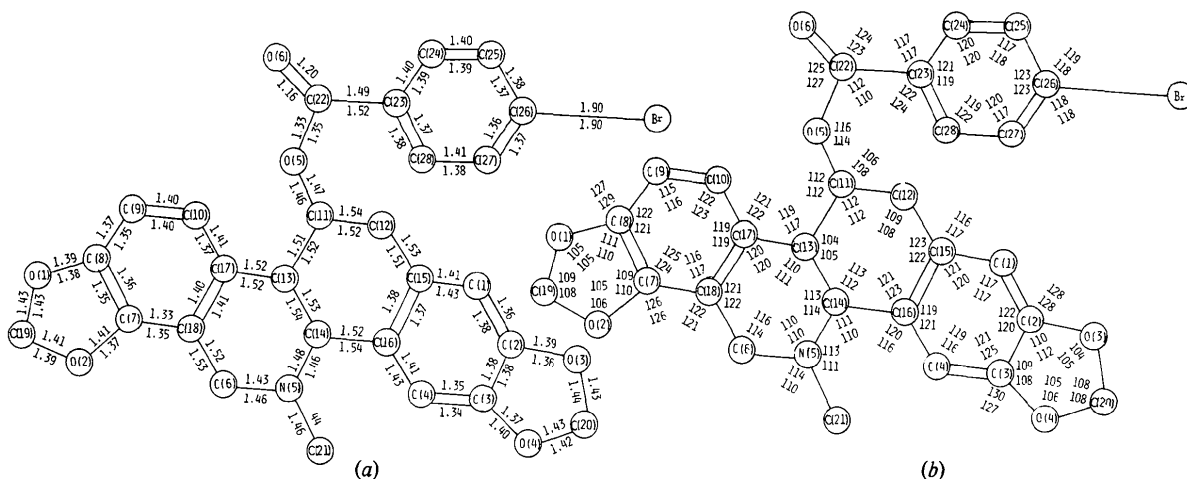


Fig. 2. (a) Bindungsabstände in (3) (Å) ($\sigma = 0,02$ Å). (b) Bindungswinkel in (3) (°) ($\sigma = 2^\circ$). Obere Zahl: Molekül 1 (*M*1); untere Zahl: Molekül 2 (*M*2).

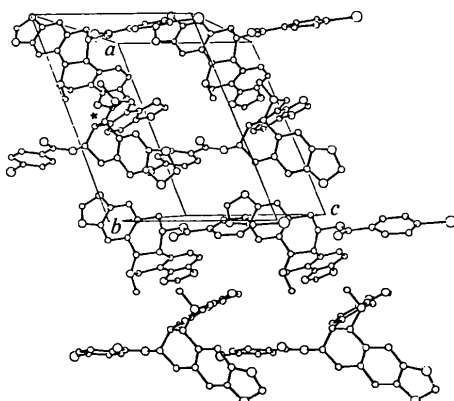
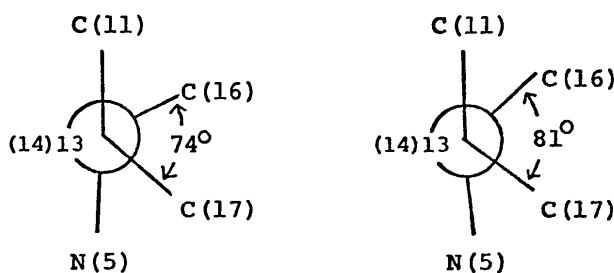


Fig. 3. Packungsdiagramm von (3) (Sternchen zeigt eine Pseudo-zweizählige-Rotations-Achse).

Die Projektion der Kristallstruktur entlang der *b*-Achse ist in Fig. 3 dargestellt. In der asymmetrischen Einheit sind zwei unabhängige Moleküle (*M1* und *M2*) so angeordnet, als ob eine pseudozweizählige Rotations-Achse sie angenähert ineinander überführt. Die benachbarten Moleküle werden durch von der Waals-Wechselwirkungen miteinander verknüpft und gestapelt. Man findet in dieser Kristallstruktur weder Wasserstoffbrückenbindungen noch verkürzte Abstände.

Konformation

Wie schon erwähnt wurde, nehmen die beiden unabhängigen Moleküle (*M1* und *M2*) eine fast gleiche Konformation ein. Bekanntlich gibt es zwei mögliche Konformationen bei *B/C-cis* verknüpften Hydrobenzo[c]phenanthridin-Alkaloiden. Der zwischen der C(13)–C(17)-Bindung und der C(14)–C(16)-Bindung gebildete Winkel erlaubt es eine *syn-cis*- und *anti-cis*-Konformation zu unterscheiden (Takao, Bessho, Kamigauchi, Iwasa, Tomita, Fujiwara & Fujii, 1979). In Fig. 4 ist die Newman-Projektion, in der C(13) in der Richtung der C(13)–C(14)-Bindung betrachtet wird, dargestellt. Beim *M1* beträgt dieser Winkel 74°, und beim *M2* 81°. Diese Winkel zeigen, dass beide, *M1* und *M2*, bemerkenswerterweise eine selten vorkommende *syn-cis* Konformation einnehmen. Zu beiden steht die *p*-Brombenzoyloxygruppe an C(11) in äquatorialer Stellung und die *N*-Methyl-gruppe in axialer Stellung. Die beiden Ringe *B* und *C* nehmen fast eine Halbsessel-Konformation ein (Fig. 5). Die Abweichungen der einzelnen Atome aus den Ebenen des *A*-Rings und *D*-Rings sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Struktur von (3) ist das erste Beispiel dafür, dass in den Hydrobenzo[c]phenanthridin-Alkaloiden eine *syn-cis*-Konformation vorkommt.



Molekül 1

Molekül 2

Fig. 4. Newman-Projektion um C(13)–C(14) von (3) ($\sigma = 2^\circ$).

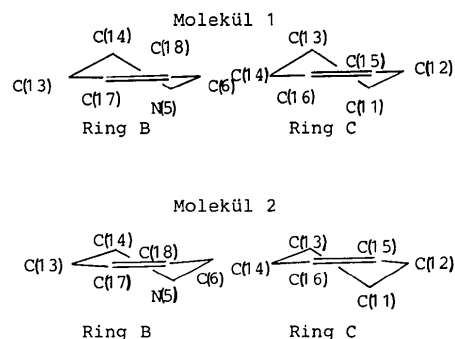


Fig. 5. Konformationen der Ringe *B* und *C* von (3).

Tabelle 2. Abweichungen der Atome von der Kleinst-Quadrat-Ebene (Å)

Numerierung entsprechend Fig. 2.

Ring A			Ring D		
	<i>M1</i>	<i>M2</i>		<i>M1</i>	<i>M2</i>
	Abweichung	Abweichung		Abweichung	Abweichung
*C(7)	0,00 (1)	–0,01 (1)	*C(1)	0,01 (1)	–0,01 (1)
*C(8)	0,00 (1)	0,00 (2)	*C(2)	–0,01 (1)	0,01 (1)
*C(9)	0,00 (1)	0,01 (2)	*C(3)	0,00 (1)	0,00 (1)
*C(10)	0,01 (1)	–0,01 (1)	*C(4)	0,00 (1)	0,00 (1)
*C(17)	–0,01 (1)	0,01 (1)	*C(15)	–0,01 (1)	0,01 (1)
*C(18)	0,00 (1)	0,00 (1)	*C(16)	0,00 (1)	0,00 (1)
C(6)	0,01 (2)	0,05 (2)	C(6)	–2,03 (2)	–2,23 (2)
N(5)	0,24 (2)	–0,35 (2)	N(5)	–0,65 (2)	–0,84 (2)
C(11)	–0,89 (2)	0,96 (2)	C(11)	0,33 (2)	0,59 (2)
C(12)	–2,34 (2)	2,38 (2)	C(12)	–0,03 (2)	0,06 (2)
C(13)	–0,02 (2)	0,00 (2)	C(13)	–0,49 (2)	–0,27 (2)
C(14)	–0,50 (2)	0,34 (2)	C(14)	0,03 (2)	0,02 (2)

* Die Atome wurden in die Rechnung der Kleinst-Quadrat-Ebene miteinbezogen.

Absolute Konfiguration

Tabelle 3 enthält die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren der 30 Bijvoet-Paare bezogen auf ein rechtshändiges Koordinatensystem. Wie Tabelle 3 zeigt, stimmen die Verhältnisse (plus, minus; gross, klein) in allen Fällen überein. Dadurch wird die absolute Konfiguration von (3) als 11*S*,13*R*,14*S* bestimmt. Diese zeigt, dass (+)-Chelidonin (1) abweichend von den Angaben (11*R*,13*S*,14*R*) in der Literatur (Snatzke *et al.*, 1970) die Konfiguration (11*S*,13*R*,14*S*) (1) besitzen muss.

Tabelle 3. *Liste der Struktur Faktoren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration*

Index	$[F_o(hkl)/F_o(h\bar{k}l)] - 1$	$[F_c(hkl)/F_c(h\bar{k}l)] - 1$	Index	$[F_o(hkl)/F_o(h\bar{k}l)] - 1$	$[F_c(hkl)/F_c(h\bar{k}l)] - 1$
5 -1 2	-0.180	-0.243	-2 2 0	-0.122	-0.106
4 1 1	-0.105	-0.092	-2 -1 2	0.307	0.274
2 1 4	-0.106	-0.112	-2 -1 1	0.142	0.130
2 -1 2	0.204	0.194	-2 -2 1	-0.087	-0.082
1 1 1	-0.094	-0.122	-2 -3 1	0.220	0.194
1 -1 1	0.220	0.244	-3 0 1	0.066	0.061
1 -2 2	0.068	0.064	-3 1 1	-0.103	-0.101
0 2 0	-0.071	-0.089	-3 -1 1	-0.041	-0.038
0 1 3	-0.115	-0.120	-4 1 1	0.104	0.108
0 -1 7	0.084	0.160	-4 -1 5	-0.114	-0.115
0 -4 3	-0.090	-0.090	-4 -1 1	-0.088	-0.091
-1 -2 1	-0.043	-0.034	-6 0 2	-0.069	-0.056
-1 -3 1	0.055	0.100	-6 -1 3	0.192	0.198
-1 -4 1	-0.105	-0.092	-6 -1 2	0.167	0.207
-1 -5 2	0.104	0.110	-7 1 2	-0.373	-0.321

Literatur

- BERSCH, H. W. (1950). *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **283**, 36–45.
 BERSCH, H. W. (1958). *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **291**, 491–493.
 BRUCHHAUSEN, F. & BERSCH, H. W. (1930). *Chem. Ber.* **63**, 2520–2527.

- KAMETANI, T., HONDA, T., IHARA, M., SHIMANOUCI, H. & SASADA, Y. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S. 1605–1608.
 MANSKE, R. H. F. (1942). *Can. J. Res. Sect. B*, **20**, 53–56.
 MANSKE, R. H. F. (1954). *The Alkaloids*. Bd. IV, S. 253–254. New York: Academic Press.
 OPPOLZER, W. & KELLER, K. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3836–3837.
 SELLE, F. (1890). *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **228**, 96–109.
 SLAVÍK, J. (1967). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 4431–4438.
 SNATZKE, G., HRBEK, J. JR, HRUBAN, L., HOREAU, A. & SÁNTAVÝ, F. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 5013–5028.
 TAKAO, N., BESSHO, N., KAMIGAUCHI, M., IWASA, K., TOMITA, K., FUJIWARA, T. & FUJII, S. (1979). *Tetrahedron Lett.* S. 495–496.
 TAKAO, N., KAMIGAUCHI, M. & IWASA, K. (1979). *Tetrahedron*, **35**, 1977–1979.
 TAKAO, N., KAMIGAUCHI, M., IWASA, K., TOMITA, K., FUJIWARA, T. & WAKAHARA, A. (1974). *Tetrahedron Lett.* S. 805–808.
 TAKAO, N., KAMIGAUCHI, M., IWASA, K., TOMITA, K., FUJIWARA, T. & WAKAHARA, A. (1979). *Tetrahedron*, **35**, 1099–1107.
 UNICS (1979). *The Universal Crystallographic Computing System – Osaka*. The Computation Center, Osaka Univ.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 2048–2051

Polarized Ethylenes: Structure of 2-Benzoyl-3-dimethylamino-3-methylthio-2-propenenitrile

BY D. ADHIKESAVALU AND K. VENKATESAN

Department of Organic Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India

(Received 4 December 1980; accepted 8 April 1981)

Abstract

$C_{13}H_{14}N_2OS$, $M_r = 246$, is monoclinic, $P2_1/c$, with $a = 7.214(1)$, $b = 8.935(5)$, $c = 20.243(6)$ Å, $\beta = 99.42(2)^\circ$, $V = 1304.83$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.23$, $D_x = 1.25$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha, \lambda = 0.7107 \text{ Å}) = 0.232 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 520$. The structure was solved by direct methods and refined to an R value of 0.042 using 1127 intensity measurements. The C=C and C–N bond distances differ considerably from their normal values. An appreciable rotation $[38.3(4)^\circ]$ about the C=C bond is observed, the bond length being 1.414(5) Å. This is due to the combination of push–pull and steric effects.

Introduction

Ethylenes substituted with electron-donating and electron-withdrawing groups in the vicinal positions exhibit interesting behaviour. For example, the strong conjugative interaction between the donor and acceptor part of the molecule leads to chemically stabilized double bonds, so that they are resistant to oxidation and reduction and to addition of bromine under normal conditions (Jensen & Henriksen, 1968). Furthermore, the conjugative interaction results in lengthening of the C=C bond and shortening of donor–ethylenic-carbon and acceptor–ethylenic-carbon bond distances. Simultaneously the barrier to rotation about the C=C bond is