

the tabulated N—C and C—C distances and N—C—C and C—C—C angles are far from normal.

The strongly deviating bond distances and angles are marked with an asterisk (Tables 2, 3). We believe that very high thermal motions of some butyl groups or of single C atoms of these groups cause these deviations. The positions of C(111) to C(114) (Fig. 2) were moving in the direction of the arrows during the least-squares refinement for example. Similar problems in the location of C atoms occurred in chloro-(2-dipropylaminoethanolato)copper(II) (Matsumoto, Ueda, Nishida & Kida, 1976). The C—C distances reported there are in the range of 1.27 to 1.71 Å.

We are grateful for the financial support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ESTES, E. D. & HODGSON, D. J. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 334–338.
 HAASE, W. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3132–3148.
 HAASE, W., MERGEHENN, R. & KRELL, W. (1976). *Z. Naturforsch.* **31b**, 85–89.
 HEIN, F. & BEERSTECHE, W. (1955). *Z. anorg. allgem. Chem.* **282**, 93–109.
 LEHTONEN, M., LUUKKONEN, E. & UGGLA, R. (1971). *Suom. Kemistil.* **B44**, 399–403.
 MATSUMOTO, N., UEDA, I., NISHIDA, Y. & KIDA, S. (1976). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1308–1312.
 MERGEHENN, R. & HAASE, W. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1877–1882.
 MERGEHENN, R. & HAASE, W. (1977b). To be published.
 MERGEHENN, R., HAASE, W. & ALLMANN, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1847–1853.
 MERZ, L. & HAASE, W. (1977). To be published.
 PAJUNEN, A. & SMOLANDER, K. (1974). *Finn. Chem. Lett.* pp. 99–103.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2739–2743

Structures des Oxo-3 et Oxo-6 Cyclobarbitals

PAR F. CHENTLI-BENCHIKHA, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place L. Pasteur, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET R. BOUCHÉ ET M. DRAGUET-BRUGHMANS

Laboratoire d'Analyse des Médicaments de l'Université de Louvain, 73 avenue E. Mounier, 1200 Bruxelles, Belgique

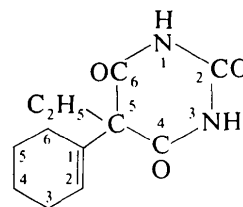
(Reçu le 14 février 1977, accepté le 21 février 1977)

X-ray structure determinations show that the photochemical (P_p) and metabolic (P_m) oxidation products of cyclobarbital are respectively 6-oxocyclobarbital and 3-oxocyclobarbital. The crystal data are: $a = 9.719$, $b = 17.081$, $c = 12.273$ Å, $\beta = 143.11^\circ$, space group $P2_1/c$, $Z = 4$ for P_p and $a = 8.822$, $b = 10.072$, $c = 6.848$ Å, $\beta = 104.07^\circ$, space group $P2_1$, $Z = 2$ for P_m . In both structures the two rings are almost perpendicular to each other, a conformation already found in cyclobarbital.

Introduction

Le cyclobarbital (I) (Phanodorme®), ou (cyclohexen-1-yl-1)-5 éthyl-5 pyrimidinetrione-2,4,6(1H,3H), est un barbiturique à action relativement courte qui s'altère facilement.

Sa structure a été décrite par Bideau & Artaud (1970). Le produit pur jaunit rapidement et son point de fusion (171–174°C) tombe aux environs de 150°C.



(I)

L'altération a été attribuée à un processus d'oxydation photochimique affectant le cycle hexényle en α de la double liaison. D'autre part, le cyclobarbital est principalement métabolisé dans l'organisme en un dérivé cétonique, de comportement voisin de celui du produit d'oxydation photochimique. Dans les deux cas, il semble que l'on soit en présence de dérivés cétoniques où le groupe carbonyle se trouve conjugué à la double liaison du cycle hexényle, soit en position 3, soit en position 6, sans que les analyses permettent de conclure de façon certaine à l'existence de l'une, de l'autre ou des deux formules proposées (Tsukamoto, Yoshimura & Toki, 1955; Schranz & Kuhn, 1958; Goldschmidt & Koss, 1959; Willems, De Backer, Bouché & De Ranter, 1973).

Nous avons préparé, séparé et purifié le dérivé carbonyle, produit d'oxydation photochimique (P_p) et le dérivé carbonyle, produit de métabolisation (P_m) du cyclobarbital. Diverses analyses montrent que P_p et P_m sont bien des produits différents. En particulier, les différences de spectres UV, IR et RMN peuvent s'expliquer par des différences de position des carbonyles sur le cycle hexényle. Afin d'attribuer définitivement et avec certitude une structure à chacun des deux produits, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Il est apparu, sans aucun doute possible, en conclusion de ce travail que le produit P_m est bien l'oxo-3 cyclobarbital et que le produit P_p est l'oxo-6 cyclobarbital.

Détermination des structures

Le Tableau 1 résume les données cristallographiques. Les spectres de diffraction ont été relevés sur un diffractomètre à quatre cercles Picker, commandé par cartes perforées, en mesurant les intensités dans un balayage $\omega-2\theta$, jusqu'à $2\theta_{\max} = 110^\circ$. Parmi les réflexions mesurées, sont considérées comme observées celles dont l'intensité I répond au critère $I \geq 2,5\sigma(I)$. Rayonnement Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les deux structures ont été résolues par application des programmes du système *MULTAN 74* (Main,

Tableau 1. Données cristallographiques

	Oxo-3	Oxo-6
Formule brute	$C_{12}H_{14}N_2O_4$	$C_{12}H_{14}N_2O_4$
Poids moléculaire	250,25	250,25
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	$P2_1$	$P2_1/c$
Paramètres de la maille élémentaire		
a (Å)	8,822 (3)	9,719 (3)
b (Å)	10,072 (3)	17,081 (5)
c (Å)	6,848 (2)	12,273 (4)
β (°)	104,07 (2)	143,11 (3)
Volume de la maille (Å ³)	590,2	1223,0
Nombre de molécules par maille, Z	2	4
Densité, D_x (g cm ⁻³)	1,407	1,358

Tableau 2. Détails de l'affinement

	Oxo-3	Oxo-6
Nombre de réflexions indépendantes		
mesurées	795	1401
observées	742	1160
R final	0,035	0,049
Écart-type sur distances (Å)		
$\sigma(X-X)$, $X = C, N$ ou O	0,003	0,003
$\sigma(X-H)$	0,03	0,03
Écart-type sur angles (°)		
$\sigma(X-X-X)$	0,2	0,2

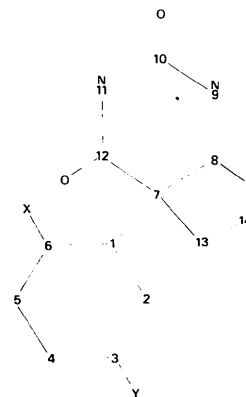


Fig. 1. Numérotation des atomes. $X = H_2$, $Y = O(3)$, dans l'oxo-3; $X = O(6)$, $Y = H_2$, dans l'oxo-6. Les oxygènes portent les mêmes numéros que les carbones auxquels ils sont liés.

Tableau 3. Coordonnées des atomes de l'oxo-3 cyclobarbital ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	11043 (2)	3323 (0)	8090 (3)
C(2)	11638 (3)	3860 (3)	9900 (3)
C(3)	13317 (3)	3772 (3)	10866 (3)
O(3)	13857 (2)	4332 (2)	12480 (3)
C(4)	14343 (3)	3045 (3)	9812 (4)
C(5)	13481 (3)	1980 (3)	8414 (4)
C(6)	12014 (3)	2524 (3)	7011 (4)
C(7)	9315 (2)	3542 (2)	7022 (3)
C(8)	8407 (2)	2397 (3)	7644 (3)
O(8)	8355 (2)	2255 (2)	9396 (2)
N(9)	7619 (2)	1535 (2)	6238 (2)
C(10)	7572 (3)	1580 (2)	4204 (3)
O(10)	6815 (2)	795 (2)	3035 (2)
N(11)	8383 (2)	2592 (2)	3581 (2)
C(12)	9184 (2)	3587 (2)	4739 (3)
O(12)	9766 (2)	4477 (2)	4008 (2)
C(13)	8625 (3)	4852 (3)	7607 (3)
C(14)	6926 (3)	5065 (3)	6486 (4)
H(2)	11022 (32)	4395 (34)	10698 (40)
H(41)	15329 (35)	2708 (32)	10898 (43)
H(42)	14714 (37)	3736 (33)	8976 (43)
H(51)	14210 (39)	1571 (37)	7612 (47)
H(52)	13106 (39)	1241 (34)	9016 (51)
H(61)	12457 (48)	3148 (54)	6051 (63)
H(62)	11357 (49)	1789 (50)	6297 (63)
H(11)	8223 (31)	2604 (31)	2229 (41)
H(9)	6972 (32)	775 (32)	6632 (40)
H(131)	8709 (31)	4797 (30)	9133 (41)
H(132)	9365 (33)	5629 (33)	7206 (41)
H(141)	6551 (38)	6114 (34)	6875 (46)
H(142)	6739 (36)	4988 (36)	5061 (45)
H(143)	6295 (37)	4248 (38)	6905 (43)

Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinés par moindres carrés, dans l'approximation des blocs diagonaux (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966), jusqu'à des indices d'accord R conventionnels figurant au Tableau 2. Ce dernier porte également les écarts-type (σ) moyens, calculés pour les distances interatomiques et les angles de valence, à l'issue de l'affinement.

Tous les atomes d'hydrogène des deux composés ont pu être localisés sur des séries de Fourier-différences. Les paramètres atomiques de ces hydrogènes ont été affinés en les affectant de constantes d'agitation thermique isotropes.

Les Tableaux 3 à 7 donnent, pour les deux composés, les coordonnées atomiques dans la maille cristalline, les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion décrivant les conformations moléculaires.* Nous avons, dans la mesure du possible, mis en regard les grandeurs comparables dans les deux isomères. Les atomes sont numérotés conformément au schéma de la Fig. 1.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32558; 23 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. *Coordonnées des atomes de l'oxo-6 cyclobarbital* ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	7594 (2)	4254 (1)	107 (2)
C(2)	7645 (3)	5027 (1)	275 (2)
C(3)	6868 (3)	5602 (1)	-1056 (2)
C(4)	5204 (4)	5241 (1)	-2894 (3)
C(5)	6076 (3)	4481 (1)	2771 (2)
C(6)	6810 (3)	3919 (1)	-1433 (2)
O(6)	6811 (2)	3215 (1)	-1562 (2)
C(7)	8297 (2)	3657 (1)	1406 (2)
C(8)	6223 (2)	3141 (1)	328 (2)
O(8)	4362 (2)	3436 (1)	640 (1)
N(9)	6478 (2)	2349 (1)	503 (2)
C(10)	8442 (2)	1953 (1)	1480 (2)
O(10)	8542 (2)	1249 (1)	1563 (2)
N(11)	10311 (2)	2399 (1)	2368 (2)
O(12)	12058 (2)	3515 (1)	3024 (1)
C(12)	10338 (2)	3191 (1)	2283 (2)
C(13)	9020 (3)	4048 (1)	2948 (2)
C(14)	9798 (4)	3488 (1)	4338 (3)
H(2)	8157 (29)	5250 (11)	1322 (23)
H(32)	8329 (35)	5801 (12)	-627 (28)
H(31)	6083 (34)	6088 (12)	-1127 (27)
H(41)	4754 (38)	5664 (14)	-3839 (30)
H(42)	3473 (38)	5042 (14)	-3508 (29)
H(52)	7587 (36)	4696 (13)	2256 (28)
H(51)	5070 (37)	4214 (13)	3887 (29)
H(11)	11597 (30)	2108 (11)	2949 (24)
H(9)	5173 (29)	2025 (11)	190 (23)
H(132)	7572 (31)	4344 (11)	2287 (24)
H(131)	10298 (31)	4426 (12)	3548 (25)
H(141)	10246 (38)	3797 (13)	5353 (29)
H(142)	11062 (35)	3160 (13)	4878 (28)
H(143)	8607 (37)	3086 (13)	3702 (29)

Tableau 5. *Distances interatomiques* (Å)

	Oxo-3	Oxo-6	
C(1)-C(2)	1,337	1,331	C(1)-C(2)
C(1)-C(6)	1,495	1,494	C(2)-C(3)
C(1)-C(7)	1,538	1,518	C(1)-C(7)
C(2)-C(3)	1,470	1,476	C(1)-C(6)
C(3)-O(3)	1,229	1,214	C(6)-O(6)
C(3)-C(4)	1,481	1,502	C(5)-C(6)
C(4)-C(5)	1,514	1,489	C(4)-C(5)
C(5)-C(6)	1,515	1,501	C(3)-C(4)
C(7)-C(8)	1,523	1,525	C(7)-C(8)
C(7)-C(12)	1,540	1,520	C(7)-C(12)
C(7)-C(13)	1,546	1,547	C(7)-C(13)
C(8)-O(8)	1,220	1,225	C(8)-O(8)
C(8)-N(9)	1,356	1,362	C(8)-N(9)
N(9)-C(10)	1,384	1,369	N(9)-C(10)
C(10)-O(10)	1,205	1,203	C(10)-O(10)
C(10)-N(11)	1,371	1,379	C(10)-N(11)
N(11)-C(12)	1,364	1,359	N(11)-C(12)
C(12)-O(12)	1,201	1,223	C(12)-O(12)
C(13)-C(14)	1,524	1,528	C(13)-C(14)
C(2)-H(2)	1,02	1,01	C(2)-H(2)
		1,10	C(3)-H(32)
		1,08	C(3)-H(31)
C(4)-H(41)	1,05	1,12	C(4)-H(41)
C(4)-H(42)	1,00	1,22	C(4)-H(42)
C(5)-H(51)	1,03	0,95	C(5)-H(51)
C(5)-H(52)	0,95	1,10	C(5)-H(52)
C(6)-H(61)	1,05		
C(6)-H(62)	0,99		
N(9)-H(9)	1,03	0,95	N(9)-H(9)
N(11)-H(11)	0,90	0,94	N(11)-H(11)
C(13)-H(131)	1,03	1,02	C(13)-H(131)
C(13)-H(132)	1,10	1,03	C(13)-H(132)
C(14)-H(141)	1,16	1,07	C(14)-H(141)
C(14)-H(142)	0,95	0,98	C(14)-H(142)
C(14)-H(143)	1,07	0,99	C(14)-H(143)

Tableau 6. *Angles de valence* ($^\circ$)

	Oxo-3	Oxo-6	
C(2)-C(1)-C(6)	122,2	124,0	C(1)-C(2)-C(3)
C(2)-C(1)-C(7)	120,2	124,9	C(2)-C(1)-C(7)
C(6)-C(1)-C(7)	117,6	115,1	C(6)-C(1)-C(7)
C(1)-C(2)-C(3)	121,2	120,0	C(2)-C(1)-C(6)
C(2)-C(3)-O(3)	120,3	119,8	C(1)-C(6)-O(6)
C(2)-C(3)-C(4)	118,6	117,4	C(1)-C(6)-C(5)
O(3)-C(3)-C(4)	121,1	122,8	C(5)-C(6)-O(6)
C(3)-C(4)-C(5)	112,7	113,7	C(4)-C(5)-C(6)
C(4)-C(5)-C(6)	111,4	111,3	C(3)-C(4)-C(5)
C(1)-C(6)-C(5)	112,7	111,7	C(2)-C(3)-C(4)
C(1)-C(7)-C(8)	106,6	107,7	C(1)-C(7)-C(8)
C(1)-C(7)-C(12)	107,9	109,3	C(1)-C(7)-C(12)
C(1)-C(7)-C(13)	114,0	112,3	C(1)-C(7)-C(13)
C(8)-C(7)-C(12)	113,0	112,5	C(8)-C(7)-C(12)
C(8)-C(7)-C(13)	107,8	107,6	C(8)-C(7)-C(13)
C(12)-C(7)-C(13)	107,5	107,5	C(12)-C(7)-C(13)
C(7)-C(8)-O(8)	120,8	120,4	C(7)-C(8)-O(8)
C(7)-C(8)-N(9)	120,0	119,4	C(7)-C(8)-N(9)
O(8)-C(8)-N(9)	119,2	120,2	O(8)-C(8)-N(9)
C(8)-N(9)-C(10)	125,3	125,4	C(8)-N(9)-C(10)
N(9)-C(10)-O(10)	121,5	121,9	N(9)-C(10)-O(10)
N(9)-C(10)-N(11)	116,6	116,8	N(9)-C(10)-N(11)
O(10)-C(10)-N(11)	121,9	121,3	O(10)-C(10)-N(11)
C(10)-N(11)-C(12)	127,0	125,7	C(10)-N(11)-C(12)
C(7)-C(12)-N(11)	117,9	118,8	C(7)-C(12)-N(11)
C(7)-C(12)-O(12)	120,7	121,6	C(7)-C(12)-O(12)
N(11)-C(12)-O(12)	121,4	119,4	N(11)-C(12)-O(12)
C(7)-C(13)-C(14)	113,0	115,6	C(7)-C(13)-C(14)

Tableau 7. Conformations moléculaires: angles de torsion (°)

1. Autour de la liaison entre les cycles

	Oxo-3	Oxo-6
C(2)–C(1)–C(7)–C(8)	92	120
C(2)–C(1)–C(7)–C(12)	147	117
C(2)–C(1)–C(7)–C(13)	28	2
C(6)–C(1)–C(7)–C(8)	90	60
C(6)–C(1)–C(7)–C(12)	32	63
C(6)–C(1)–C(7)–C(13)	-151	178

2. Dans le cycle barbiturique

	Oxo-3	Oxo-6
C(1)–C(7)–C(8)–O(8)	64	-50
C(1)–C(7)–C(8)–N(9)	-117	132
C(12)–C(7)–C(8)–O(8)	-178	171
C(12)–C(7)–C(8)–N(9)	1	11
C(13)–C(7)–C(8)–O(8)	-59	71
C(13)–C(7)–C(8)–N(9)	120	-107
C(1)–C(7)–C(12)–N(11)	114	-133
C(1)–C(7)–C(12)–O(12)	-67	52
C(8)–C(7)–C(12)–N(11)	-4	-14
C(8)–C(7)–C(12)–O(12)	176	171
C(13)–C(7)–C(12)–N(11)	-123	104
C(13)–C(7)–C(12)–O(12)	57	-70
C(1)–C(7)–C(13)–C(14)	178	-179
C(8)–C(7)–C(13)–C(14)	63	63
C(12)–C(7)–C(13)–C(14)	59	-59
C(7)–C(8)–N(9)–C(10)	1	-5
O(8)–C(8)–N(9)–C(10)	180	177
C(8)–N(9)–C(10)–O(10)	-178	-179
C(8)–N(9)–C(10)–N(11)	-1	1
N(9)–C(10)–N(11)–C(12)	-2	-3
O(10)–C(10)–N(11)–C(12)	175	176
C(10)–N(11)–C(12)–C(7)	5	11
C(10)–N(11)–C(12)–O(12)	-175	-174

3. Dans le cycle hexényle

	Oxo-3	Oxo-6
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	44	2
C(7)–C(1)–C(2)–C(3)	-174	-178
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	21	23
C(7)–C(1)–C(6)–C(5)	-160	180
C(1)–C(2)–C(3)–O(3)	176	178
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	-1	0
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-27	-27
O(3)–C(3)–C(4)–C(5)	156	154
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	51	52
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	-48	-49
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)		
C(7)–C(1)–C(2)–C(3)		
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)		
C(7)–C(1)–C(6)–C(5)		
C(7)–C(1)–C(6)–O(6)		
C(2)–C(1)–C(6)–O(6)		
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)		
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)		
C(4)–C(5)–C(6)–O(6)		
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)		
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)		

Discussion des structures

Au delà de l'identification des deux composés, nous pouvons comparer leurs structures, et cela avec d'autant plus d'intérêt que les deux déterminations ont pu être faites avec une excellente précision.

Le processus d'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques des deux molécules conduit à une estimation des écarts-type sur ces paramètres.

Ainsi, les distances interatomiques seraient, selon cette estimation, dotées d'un écart-type de quelque 0,003 Å, si il s'agit de la distance entre deux atomes non-hydrogène, et d'un écart-type d'environ 0,03 Å pour les longueurs des liaisons impliquant un atome d'hydrogène. On sait que ces écarts-type sont très généralement sous-estimés, aussi n'est-il pas inutile, avant de comparer les géométries des deux isomères, d'essayer de mieux assurer les écarts-type réels. Une première façon de procéder consiste à examiner la distribution des longueurs de liaison C–H autour de la valeur moyenne, égale à 1,04 Å. Cette distribution est normale et admet un σ de 0,06 Å, soit deux fois plus grand que celui que livre le processus d'affinement. On peut aussi comparer les liaisons homologues entre atomes non-hydrogène dans les deux molécules. Elles font apparaître (Tableau 5) des longueurs qui ne diffèrent jamais de plus de 0,02 Å, la moyenne des différences prises en valeur absolue étant de 0,010 Å. On peut raisonnablement penser que ces longueurs ne doivent différer en réalité, dans ces deux isomères, que de grandeurs petites vis-à-vis des différences observées. Ces dernières ne seraient donc en rien significatives et ne marqueraient que la dispersion des valeurs individuelles autour des moyennes que l'on peut faire dans les couples de liaisons homologues. En examinant cette dispersion, on peut proposer un écart-type de 0,06 Å, c'est-à-dire, à nouveau, deux fois plus grand que l'écart-type des moindres carrés.

Dans le Tableau 5, nous avons disposés, en regard les uns des autres, les liaisons comparables des deux molécules. Toutes les liaisons C=O ont des longueurs qui ne diffèrent pas de manière significative et la moyenne vaut 1,215 Å. Il en est de même des liaisons C–N (moyenne: 1,367 Å). Celles-ci accusent un caractère de liaison multiple certain si on compare les longueurs observées à 1,47 Å, longueur d'une liaison C–N simple. 1,367 Å est proche de la valeur de 1,352 Å observée dans le cycle aromatique de la pyridine.

Semblables du point de vue des distances interatomiques, les deux isomères le sont aussi quant aux angles de valence (Tableau 6) et aux angles de torsion (Tableau 7). Ceux-ci indiquent que seuls les cycles oxocyclohexéniques s'écartent considérablement de la planéité. Ils prennent tous deux une conformation en deux plans, pliée autour d'une ligne C(4)–C(6) pour le composé oxo-3 et C(3)–C(5) pour l'oxo-6. De cette manière, seuls parmi les carbones cyclohexéniques, les atomes C(5) du composé oxo-3 et C(4) du composé oxo-6 sortent de façon appréciable du plan des cycles et ne sont pas pris en considération pour définir ceux-ci.

Dans les deux isomères, les plans moyens des deux cycles sont presque perpendiculaires. Ils forment entre eux un dièdre de 78° dans l'oxo-3 et de 99° dans l'oxo-6. Cette situation est analogue à celle observée dans le cyclobarbital.

Le seul point sur lequel les conformations diffèrent un peu plus peut s'observer sur les vues stéréoscopiques

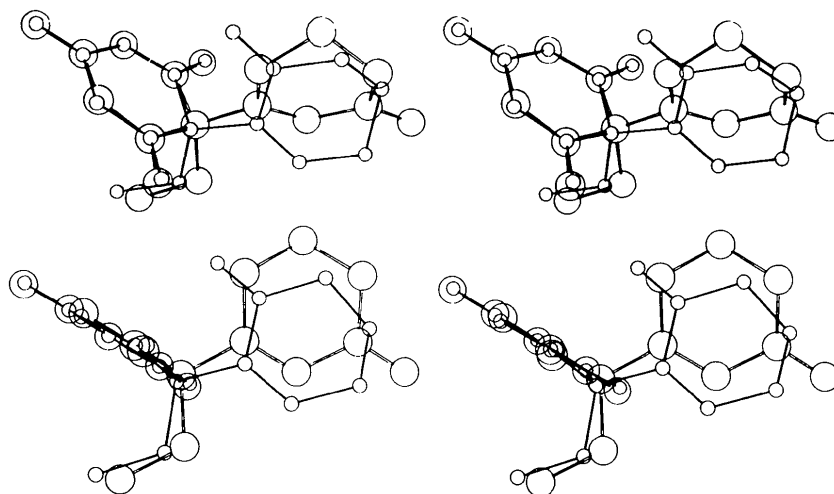


Fig. 2. Deux vues stéréoscopiques des deux isomères superposés. Petits cercles: atomes du composé oxo-6; grands cercles: atomes de l'oxo-3.

de la Fig. 2 où les deux molécules sont superposées. On y voit que, dans le cas du composé oxo-6, la liaison C(1)–C(7) s'écarte moins du cycle barbiturique qu'elle ne le fait pour l'autre isomère. Il faut, sans doute, attribuer cet effet à l'interaction de O(6) avec le cycle barbiturique.

En première approximation, les deux molécules possèdent la symétrie de réflexion; mais en réalité, le plan de symétrie n'est que fort approximatif et l'une comme l'autre molécule sont chirales. Il est intéressant de constater que les cristaux du composé oxo-6 sont des racémiques vrais alors que ceux de l'oxo-3 ne comportent qu'un des énantiomères.

JPD remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié, et FCB l'Office de Coopération au Développement Economique pour la bourse qui lui a été octroyée.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BIDEAU, J. P. & ARTAUD, M. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 806–809.
- GOLDSCHMIDT, S. & KOSS, F. W. (1959). *Z. Naturforsch.* **14b**, 68–69.
- 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*. Univ. York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SCHRANZ, A. & KUHN, B. (1958). *Arzneim.-Forsch.* **8**, 44–50.
- TSUKAMOTO, H., YOSHIMURA, H. & TOKI, S. (1955). *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **3**, 239–243.
- WILLEMS, G., DE BACKER, D., BOUCHÉ, R. & DE RANTER, C. (1973). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **82**, 803–810.